



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wykorzystanie ciekłoscyntylacyjnej spektrometrii promieniowania beta w datowaniu radiowęglowym stanowisk wczesnego hutnictwa i osadnictwa na Górnym Śląsku

Author: Konrad Tudyka

Citation style: Tudyka Konrad. (2011). Wykorzystanie ciekłoscyntylacyjnej spektrometrii promieniowania beta w datowaniu radiowęglowym stanowisk wczesnego hutnictwa i osadnictwa na Górnym Śląsku. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski

Instytut Fizyki

mgr inż. Konrad Tudyka

**Wykorzystanie ciekłoscyntylacyjnej spektrometrii promieniowania
 β w datowaniu radiowęglowym stanowisk wczesnego hutnictwa
i osadnictwa na Górnym Śląsku**

Promotor:

Prof. dr hab. Anna Pazdur

Praca została wykonana w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów
Instytutu Fizyki - Centrum Naukowo-Dydaktycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Katowice 2011

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję Pani prof. dr hab. Annie Pazdur za liczne spotkania, poświęcony czas, pomoc oraz wsparcie.

Pragnę również podziękować panu mgr Leszkowi Chróstowi z firmy EKOPOMIAR za pomoc w pozyskaniu materiału do badań, prof. Pállowi Theodórssonowi z Uniwersytetu Islandzkiego w Reykjavíku za udostępnienie liczników ICELS oraz dr Nathalie Fagel z Uniwersytetu w Liège za możliwość pomiaru izotopów ołowiu.

Szczególne podziękowania składam pracownikom Zakładu Zastosowań Radioizotopów za życzliwą atmosferę i pomoc.

Chciałbym również podziękować żonie i rodzinie za wsparcie.

Spis treści

1	Cel i zakres pracy	1
2	Podstawy metody radiowęglowej	3
2.1	<i>Naturalna produkcja radiowęglu</i>	<i>3</i>
2.2	<i>Radiowęgiel pochodzenia antropogenicznego</i>	<i>5</i>
2.2.1	Radiowęgiel z próbných wybuchów jądrowych	5
2.2.2	Efekt Suessa	6
3	Datowanie metodą radiowęglową.....	8
3.1	<i>Wiek radiowęglowy</i>	<i>8</i>
3.2	<i>Wiek radiowęglowy a wiek kalendarzowy</i>	<i>9</i>
4	Metoda ciekło-scyntylicyjna w datowaniu radiowęglowym.....	12
4.1	<i>Historia rozwoju ciekłoscyntylicyjnej spektrometrii promieniowania jądrowego</i>	<i>12</i>
4.2	<i>Zjawisko scyntytacji powodowane oddziaływaniem z materią promieniowania β.....</i>	<i>13</i>
4.3	<i>Własności scyntylatorów organicznych.....</i>	<i>15</i>
4.4	<i>Przygotowanie ciekłych scyntylatorów dla pomiarów ^{14}C</i>	<i>16</i>
4.4.1	Rodzaje badanych materiałów	16
4.4.2	Przygotowanie próbek do badań - preparatyka wstępna	16
4.4.3	Przetwarzanie próbek na C_6H_6	17
4.4.4	Absorpcja CO_2 w roztworze organicznym	19
5	Spektrometria LSC dla potrzeb datowania radiowęglowego	22
5.1	<i>Zasada działania i budowa spektrometrów LSC.....</i>	<i>22</i>
5.2	<i>Wyznaczanie wieku radiowęglowego</i>	<i>23</i>
5.3	<i>Spektrometr ICELS.....</i>	<i>25</i>
5.3.1	Budowa	26
5.3.2	Kalibracja.....	27
5.4	<i>Spektrometr Quantulus 1220™.....</i>	<i>32</i>
5.4.1	Budowa	32

5.4.2	Kalibracja spektrometru dla próbek benzenu o objętości 2 ml.....	34
5.4.3	Kalibracja spektrometru Quantulus 1220™ dla małych próbek benzenu	39
5.4.4	Kalibracja spektrometru Quantulus 1220™ dla małych próbek CO ₂	42
5.5	<i>Porównanie własności stanowisk Quantulus 1220™ i ICELS.....</i>	44
5.5.1	Niepewności pomiarowe.....	44
5.5.2	Parowanie mieszaniny ciekłego scyntylatora	45
5.5.3	Spektrometr ICELS.....	46
5.5.4	Spektrometr Quantulus 1220™	47
6	Porównanie wyników pomiaru ¹⁴C z wykorzystaniem różnych stanowisk spektrometrycznych.....	49
7	Rekonstrukcja historii osadnictwa i działalności człowieka w świetle badań izotopowych i geochemicznych	52
7.1	<i>Opis stanowiska osadów torfowych Żyglin 3 do badań izotopowych i geochemicznych</i>	<i>52</i>
7.2	<i>Datowanie radiowęglowe osadów z profilu Żyglin 3</i>	<i>53</i>
7.3	<i>Model wieku sedymentacji osadów.....</i>	<i>58</i>
7.4	<i>Skład izotopów ołowiu jako wskaźnik zanieczyszczeń środowiska.....</i>	<i>62</i>
7.4.1	Przygotowanie próbek do badań metodą NP-ICP-MS	62
7.4.2	Wyniki pomiarów	65
7.5	<i>Skład geochemiczny.....</i>	<i>68</i>
7.6	<i>Zawartość węgla drzewnego</i>	<i>75</i>
8	Podsumowanie wyników badań geochemicznych stanowiska Żyglin.....	78
9	Podsumowanie wyników pracy.....	85
10	Bibliografia	87

1 Cel i zakres pracy

Celem pracy jest rekonstrukcja rozwoju w skali czasu wczesnego hutnictwa i osadnictwa na terenie Górnego Śląska z wykorzystaniem nowych technik pomiaru niskich radioaktywności w Gliwickim Laboratorium Radiowęglowym. Laboratorium dysponuje różnymi metodami i stanowiskami pomiarowymi służącymi do wyznaczania zawartości radiowęgla w próbkach przeznaczonych do datowania i badań środowiskowych: metoda gazowych liczników proporcjonalnych, ciekłoscyntylacyjna spektrometria promieniowania β oraz metoda akceleratorowej spektrometrii mas w części przetwarzania próbek do postaci grafitu. W obecnej pracy wykorzystana została ciekłoscyntylacyjna spektrometria promieniowania β .

Badania metodyczne wykonane w ramach pracy doktorskiej, związane z pomiarami techniką ciekłoscyntylacyjną niskich radioaktywności β izotopu ^{14}C , obejmują między innymi:

1. projekt, modernizację, kalibrację oraz weryfikację możliwości pomiaru niskoenergetycznego promieniowania β za pomocą spektrometru ICELS,
2. projekt i budowę linii do absorpcji CO_2 w mieszaninie ciekłoscyntylacyjnej na bazie roztworu Carbo-Sorb[®] E,
3. kalibrację oraz weryfikację możliwości rejestracji promieniowania β za pomocą spektrometru Quantulus 1220[™] z wykorzystaniem scyntylatora jak wyżej,
4. projekt i budowę naczynek pomiarowych przeznaczonych do pomiaru małych próbek.

Zmodernizowane w powyższej części badań stanowiska pomiarowe wykorzystane zostały w dalszej części pracy doktorskiej do datowania profilu osadu torfowego i opracowania stosunkowo dokładnej kalendarzowej skali czasu sedymentacji poszczególnych warstw osadu. W warstwach tych wyznaczone zostały zawartości różnych pierwiastków, między innymi Cu, Pb, Ag, Ti, Ni, Zn, wskazujące na zmiany środowiska i klimatu oraz działalność człowieka.

Część pracy związana z rekonstrukcją historii wczesnego hutnictwa i osadnictwa na terenie Górnego Śląska obejmuje wyznaczenie okresów czasu działalności człowieka przed średniowieczem. Rekonstrukcja polega na odróżnieniu zjawisk zapisanych

Cel i zakres pracy

w profilu torfowym powstałych na skutek czynników lokalnych, globalnych zmian klimatycznych oraz antropogenicznych. Część ta obejmuje:

1. stworzenie modelu wiążącego wiek warstwy torfu z głębokością w profilu osadów i rekonstrukcję bezwzględnej, kalendarzowej skali czasu przebiegu sedymentacji, na podstawie datowania radiowęglowego,
2. identyfikację źródeł i pochodzenia wymienionych wyżej pierwiastków chemicznych występujących w profilu torfowym,
3. interpretację klimatyczną i antropogeniczną wyników analiz geochemicznych,
4. określenie okresów czasu aktywności przemysłowej człowieka.

W opinii autora pracy cele te zostały osiągnięte. Autor dołożył wszelkich starań, aby realizacja celów była pełna, na podstawie wiedzy uzyskanej z własnych badań, jak i badań innych autorów.

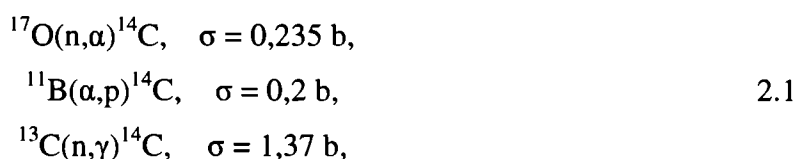
2 Podstawy metody radiowęglowej

W biosferze, w sposób naturalny, występują trzy izotopy węgla ^{12}C , ^{13}C i ^{14}C . Procentowa zawartość tych izotopów wynosi odpowiednio: 99, 1 i $10^{-10}\%$. Izotopy ^{12}C , ^{13}C są stabilne natomiast ^{14}C rozpada się z okresem półrozpadu 5740(30) lat (Godwin, 1962). Jest to wartość najbardziej aktualna, która nie jest jednak stosowana w praktyce datowania radiowęglowego. Konwencyjnalny wiek radiowęglowy wyznacza się korzystając z tzw. wartości Libby'ego, wynoszącej 5568(30) lat, wyznaczonej w latach 1948 – 1950.

2.1 Naturalna produkcja radiowęglu

Izotop ^{14}C produkowany jest głównie w górnych warstwach atmosfery, w wyniku reakcji $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ (Libby, 1946). Przekrój czynny na produkcję ^{14}C dla tej reakcji, z udziałem termicznych neutronów, wynosi $\sigma = 1,83$ b. W wyniku tego reakcja produkcji ^{14}C zależy głównie od strumienia neutronów, które powstają w reakcjach kaskadowych (Light *et al.*, 1973).

Reakcja $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ nie jest jedyną możliwą drogą produkcji radiowęglu w sposób naturalny. W przyrodzie występuje szereg innych reakcji o nieco mniejszym znaczeniu, jak:



oraz reakcje o znikomym udziale, takie jak: $^{16}\text{O}(\mu,\text{pn})^{14}\text{C}$, $^{18}\text{O}(\mu,\alpha)^{14}\text{C}$, $^{15}\text{N}(\mu,\text{p})^{14}\text{C}$. Izotop ^{14}C produkowany jest również podczas spalacji oraz egzotycznego rozpadu izotopów ^{226}Ra i ^{224}Ra .

Wyprodukowany w atmosferze ^{14}C ulega utlenieniu do tlenku węgla:

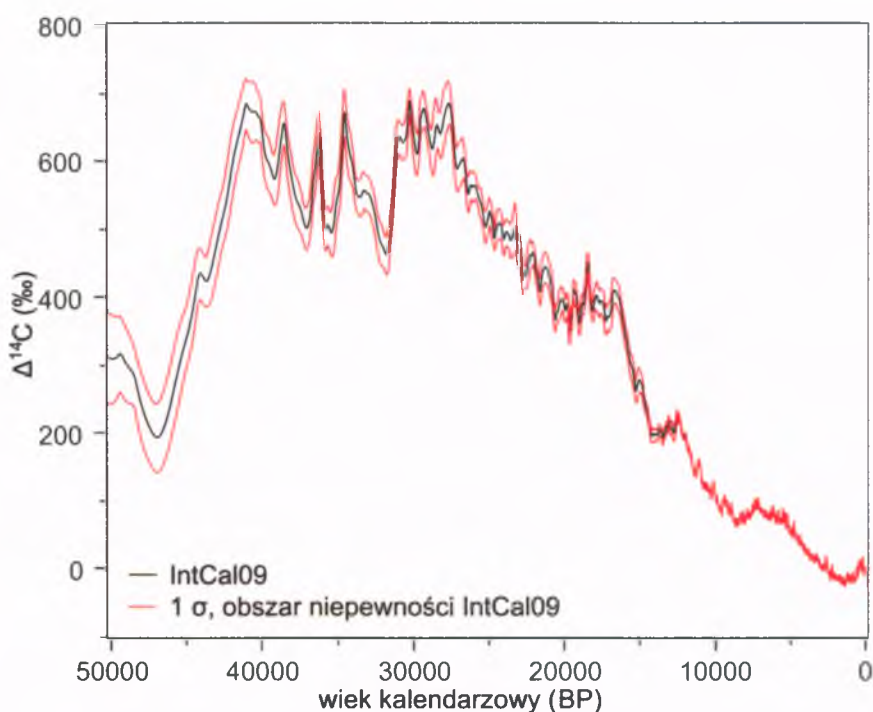


w ten sposób powstaje około 95% cząsteczek ^{14}CO . Tlenek węgla zawierający izotop ^{14}C może następnie ulegać dalszemu utlenianiu:



Wytworzony w ten sposób w atmosferze izotop ^{14}C wchodzi do cyklu geochemicznego izotopów obejmujących wszystkie geosfery Ziemi.

Badania prowadzone z wykorzystaniem próbek o znanym wieku przez De Vriesa (1958; 1959) pokazały, że względna koncentracja izotopu ^{14}C nie jest stała w czasie. Zmienność zawartości radiowęglu w atmosferze (Ryc. 1) została szeroko przebadana przez różnych autorów (np. Reimer *et al.*, 2009).



Ryc. 1: Zmiany $\Delta^{14}\text{C}$ w przeszłości (Reimer *et al.*, 2009).

Wielkość $\Delta^{14}\text{C}$ jest miarą względnej koncentracji izotopu ^{14}C , która zdefiniowana została jako (Stuiver i Polach, 1977):

$$\Delta^{14}\text{C} = \left[\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{norm}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NBS}}} - 1 \right] \cdot 1000\text{‰} \quad 2.4$$

gdzie: $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{norm}}$ – stosunek izotopowy w próbce, uwzględniający frakcjonowanie izotopu ^{14}C oraz jego rozpad (porównaj wzory 5.1 oraz 5.2),

$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NBS}}$ – stosunek izotopowy we wzorcu NBS współczesnej biosfery (por. jak wyżej).

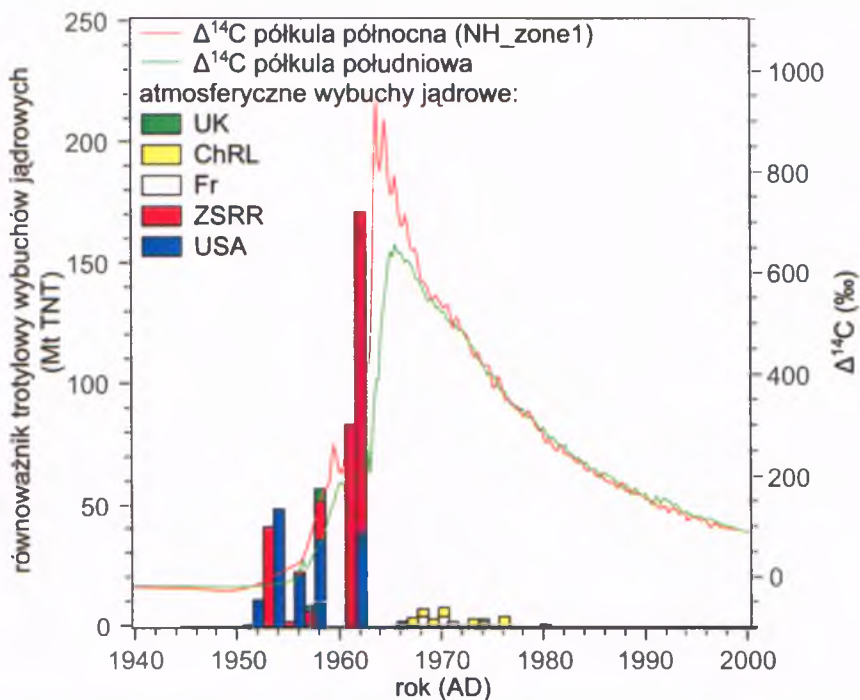
Należy zaznaczyć, że w pracy Stuvia i Polacha (1977) oryginalnie wartość ta została oznaczona przez Δ , jednak w kolejnych publikacjach innych autorów została zastąpiona przez $\Delta^{14}\text{C}$ (np. Hua i Barbetti, 2004).

Obserwowane w przyrodzie zmiany zawartości izotopu ^{14}C w atmosferze są spowodowane warunkami naturalnej szybkości produkcji tego izotopu oraz dodatkowej produkcji w próbnym wybuchach jądrowych, bądź rozcieńczenia w atmosferycznym CO_2 z powodu emisji do atmosfery CO_2 ze spalania paliw kopalnych. Szczegółowiej zjawiska te opisane są w kolejnych rozdziałach.

2.2 Radiowęgiel pochodzenia antropogenicznego

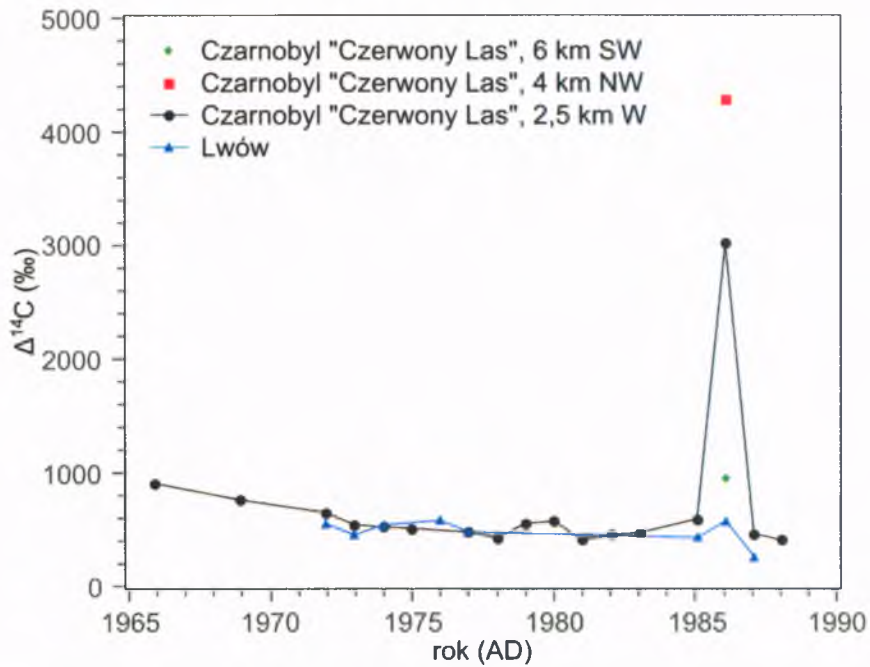
2.2.1 Radiowęgiel z próbnym wybuchów jądrowych

W wyniku próbnym wybuchów jądrowych w latach 1950-1965 w atmosferze koncentracja ^{14}C wzrosła prawie dwukrotnie (Ryc. 2). Badania wykazały, że średnio podczas wybuchów jądrowych uwalniane jest ok. $2 \cdot 10^{26}$ neutronów na 1 Mt TNT (Hesshaimer i Csongor, 1982).



Ryc. 2: Zmiany względnej koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze (Hua i Barbetti, 2004) spowodowane próbnymi wybuchami jądrowymi w latach 1954 – 1962.

Poza próbnymi wybuchami jądrowymi na lokalne zmiany koncentracji izotopu ^{14}C mają wpływ reaktory w elektrowniach jądrowych zarówno podczas normalnej pracy, jak i podczas awarii. W przypadku awarii reaktora w Czarnobylu odnotowano znaczny przyrost $\Delta^{14}\text{C}$ w rocznych przyrostach sosny (Kovaliukh *et al.*, 1994), przedstawiony na Ryc. 3.



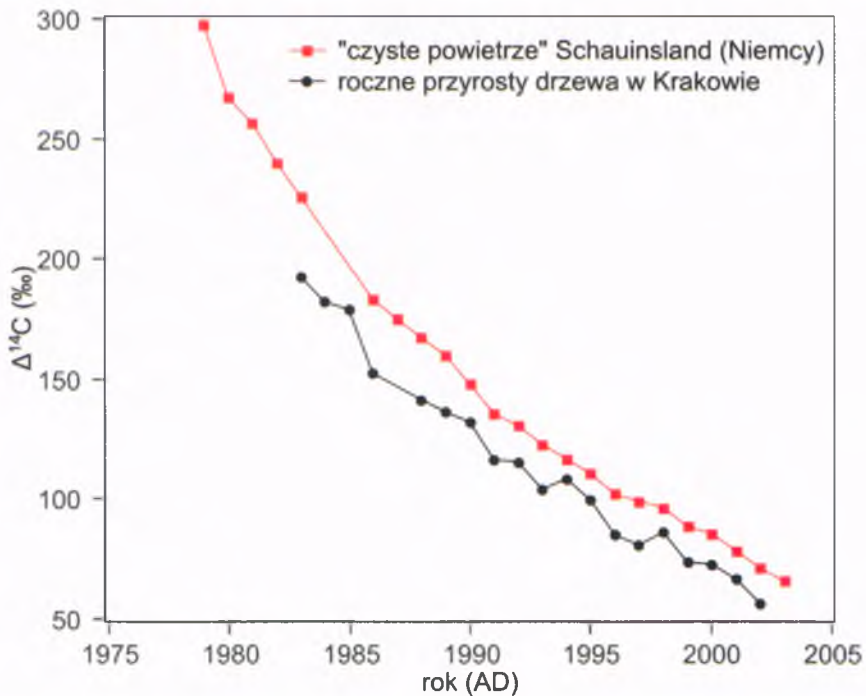
Ryc. 3: $\Delta^{14}\text{C}$ w rocznych przyrostach drzew w okolicach Czarnobyla.

2.2.2 Efekt Suessa

W wyniku wydobycia i spalania paliw kopalnych do atmosfery emitowany jest CO_2 , który zawiera inny skład izotopowy od składu izotopowego węgla czystej atmosfery i biosfery. Zmiany składu izotopowego węgla opisane przez Suessa (1955) wykazują wyższą zawartość radiowęglą przed rewolucją przemysłową. Począwszy od roku 1890 $\Delta^{14}\text{C}$ została zaniżona o 20,0‰ w roku 1950, z czego 17,3‰ zaniżenia było związane bezpośrednio ze spalaniem paliw kopalnych (Stuiver i Quay, 1981). Efekt ten ma charakter globalny.

Wskutek próbnych wybuchów jądrowych i termojądrowych po roku 1950, powodujących zawyżenie koncentracji radiowęglą w atmosferze, bezpośrednie wyznaczenie efektu Suessa jest możliwe jedynie przy pomocy modeli matematycznych

obiegu węgla.



Ryc. 4: $\Delta^{14}\text{C}$ w czystym powietrzu (Levin i Kromer, 2004) oraz w rocznych przyrostach drzew z Krakowa (Rakowski, 2010).

Lokalne zniżenie koncentracji ^{14}C można zaobserwować na obszarach silnie uprzemysłowionych i zurbanizowanych. Badania tego typu prowadzili między innymi: Kuc *et al.* (2003), Kuc i Zimnoch (1998), Rakowski *et al.* (2001;2010). Badania wykazały lokalne zniżenie koncentracji radiowęglu wywołane takimi czynnikami, jak między innymi transport samochodowy czy cykle grzewcze. Ryc. 4 przedstawia $\Delta^{14}\text{C}$ zmierzone w rocznych przyrostach drzew w Krakowie oraz w „czystym powietrzu” w Schauinsland w Niemczech.

3 Datowanie metodą radiowęglową

Metoda radiowęglowa znalazła liczne zastosowania, między innymi do określania wieku zabytków archeologicznych, obiektów geologicznych, zdarzeń w czasie. Badania radiowęglowe wykonywane w tym celu nazywamy datowaniem radiowęglowym. Ponadto można ją wykorzystać do celów przemysłowych, jak np. określania sposobu produkcji żywności (patrz zgłoszenie patentowe Tudyka, 2010) i udziału biokomponentów w paliwach. Ważne jest również zastosowanie metody radiowęglowej w hydrogeologii do modelowania obiegu wody.

3.1 Wiek radiowęglowy

W metodzie radiowęglowej wiek radiowęglowy (wiek ^{14}C) oznacza okres czasu, który upłynął od momentu obumarcia organizmu żywego, wytrącenia osadu węglanowego do chwili obecnej, wyznaczany poprzez pomiar radioaktywności izotopu ^{14}C na podstawie wzoru (Stuiver i Polach, 1977):

$$T_{\text{C-14}} = -8033 \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) \quad 3.1$$

gdzie: A i A_0 oznacza aktywność badanej próbki i wzorca, natomiast $T_{\text{C-14}}$ wyrażone jest w tzw. latach radiowęglowych (lat ^{14}C BP). Wielkości A i A_0 powinny być unormowane ze względu na frakcjonowanie izotopowe węgla występujące np. w procesie fotosyntezy, czy podczas wytrącania węglanów z roztworu. Wzorcem aktywności współczesnej biosfery jest tzw. standard NBS (patrz rozdział 5.2). Często procedurę wyznaczania wieku nazywa się datowaniem, a wyznaczony wiek radiowęglowy – datą radiowęglową.

Z powodów historycznych do wyznaczania wieku radiowęglowego używany jest tzw. okres półrozpadu Libby'ego, którego wartość wynosi 5568 lat. Z takiej wartości okresu półrozpadu wynika wartość liczbowa współczynnika pojawiająca się we wzorze (3.1), a mianowicie $8033 = 5568/\ln(2)$.

Wiek ^{14}C badanego obiektu wyznaczany jest w latach radiowęglowych BP, co oznacza skrót od ang. *Before Present*. W terminologii tej za chwilę obecną (zero na skali lat radiowęglowych) przyjmuje się rok kalendarzowy 1950, w którym to roku rozpoczyna

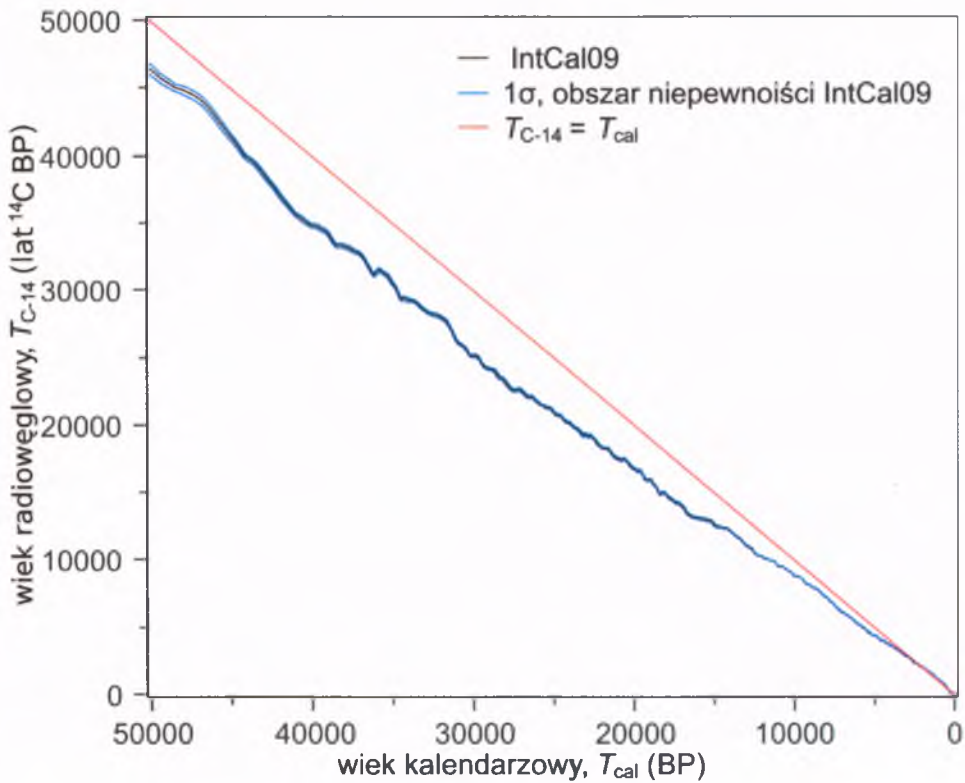
się znaczący wpływ człowieka na zawartość radiowęglą w atmosferze (próbne wybuchy jądrowe, efekt Suessa; patrz rozdziały 2.2.1 oraz 2.2.2).

Aktywność wzorca A_0 i datowanej próbki A unormowane są ze względu na frakcjonowanie izotopu ^{14}C . Szczegółowa procedura wyznaczania wieku radiowęglowego przedstawiona jest w rozdziale 5.2.

3.2 Wiek radiowęglowy a wiek kalendarzowy

Wiek radiowęglowy (wiek ^{14}C , „data radiowęglowa”) nie pokrywa się z wiekiem kalendarzowym. Jest to spowodowane paroma czynnikami. We wzorze (3.1) zakłada się stałą koncentrację radiowęglą w biosferze. Założenie to nie jest spełnione z powodu zmian szybkości jego produkcji, obiegu oraz działalności człowieka (patrz Ryc. 1 i Ryc. 2). Ponadto do obliczenia wieku radiowęglowego jest używany okres półrozpadu Libbiego (5568 lat), który różni się od obecnie uznanej wartości wynoszącej (5740 lat) okresu półrozpadu dla radiowęglą. Z wyżej wymienionych powodów wiek radiowęglowy nie pokrywa się z wiekiem kalendarzowym.

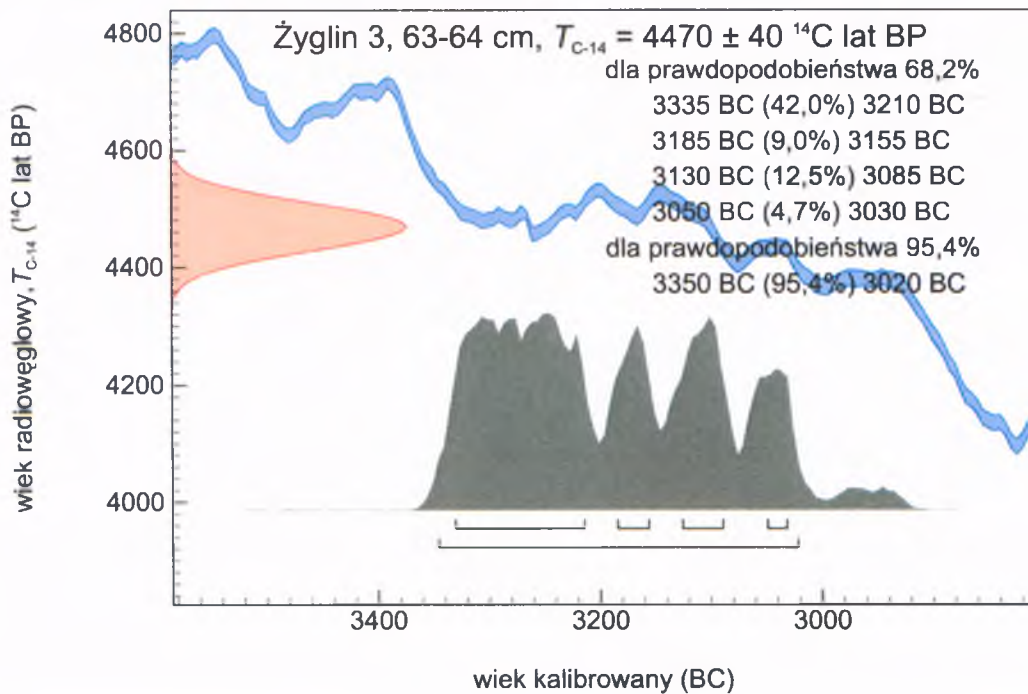
W celu otrzymania wieku kalendarzowego na podstawie wyznaczonego wieku ^{14}C korzysta się z tzw. krzywej kalibracyjnej. Ryc. 5 przedstawia krzywą kalibracyjną IntCal09 (Reimer *et al.* 2009), która została odtworzona na podstawie znanej zmienności $\Delta^{14}\text{C}$ w przeszłości (Ryc. 1) dla półkuli północnej dla ostatnich 50000 lat. Zmienność ta została otrzymana na podstawie badań obiektów o znanym wieku, jak roczne przyrosty drzew datowane metodą dendrochronologiczną (np. Pearson *et al.*, 1993; Stuiver i Braziunas, 1993; Stuiver *et al.*, 1998) oraz korale i otwornice datowane metodą uranowo torową (np. Bard *et al.*, 1990; Hughen *et al.*, 2004).



Ryc. 5: Uzgodniona zależność wieku kalendarzowego od wieku radiowęglowego (krzywa *Intcal09* wraz z obszarem niepewności, *Reimer et al.*, 2009) oraz prosta równych wieków: kalendarzowego i radiowęglowego.

Istnieje duża różnica pomiędzy krzywą kalibracyjną dla półkuli północnej Ziemi i półkuli południowej. Z tego powodu do kalibracji dat radiowęglowych próbek pochodzących z półkuli południowej stosuje się oddzielną krzywą kalibracyjną, np. *ShCal04* przedstawioną przez *McCormac et al.* (2004).

W praktyce do kalibracji dat używa się specjalistycznego oprogramowania, jak *BCal* (*Buck et al.*, 1999), *Calib* (*Stuiver i Reimer*, 1993), *CalPal* (*Weninger et al.*, 2010), *OxCal* (*Bronk Ramsey*, 2009), które umożliwia zamianę wieku radiowęglowego określonego z niepewnością przybliżoną rozkładem Gaussa, na wiek kalendarzowy określony rozkładem prawdopodobieństwa, wynikającym z kształtu krzywej kalibracyjnej.



Ryc. 6: Przykład kalibracji wieku radiowęglowego próbki torfu z głębokości 63-64 cm z profilu Żyglin 3 (profil badany w obecnej pracy) przy pomocy programu OxCal (Bronk Ramsey, 2009) oraz krzywej kalibracyjnej IntCal09 (Reimer et al., 2009).

Na Ryc. 6 przedstawiona jest kalibracja daty radiowęglowej próbki torfu (dokładny opis stanowiska patrz rozdział 7.1) z głębokości 63-64 cm pochodzącej z obecnej pracy ($T_{C-14} = 4470 \pm 40$ lat ^{14}C BP). Kolorem czerwonym zaznaczony jest rozkład prawdopodobieństwa wieku radiowęglowego (rozkład Gaussa), kolorem niebieskim fragment krzywej kalibracyjnej IntCal09 (Reimer et al., 2009) o szerokości odpowiadającej niepewności 1σ , z programu kalibracyjnego (Bronk Ramsey, 2009). Kolorem szarym przedstawiony jest rozkład prawdopodobieństwa wieku kalendarzowego. Podane na Ryc. 6 przedziały wieku kalendarzowego w latach BC odpowiadają poziomom ufności 68.2% i 95.4%, tj. niepewności wieku radiowęglowego wynoszącej 1σ i 2σ . Ze względu na skomplikowany i niejednoznaczny kształt krzywej kalibracyjnej procedura przeliczania wieku na lata kalendarzowe przewiduje obliczenia prawdopodobieństwa wieku kalendarzowego w różnych przedziałach czasu. Na ogół, jako końcowy wynik kalibracji pojedynczej daty, przyjmuje się przedział wieku występujący z największym prawdopodobieństwem. Bardzo często natomiast wybór poziomu ufności jest procesem subiektywnym.

4 Metoda ciekło-scyntylicyjna w datowaniu radiowęglowym

Ciekło-scyntylicyjna metoda spektrometrii promieniowania jądrowego (LSC z j. ang. *Liquid Scintillation Counting*) jest szeroko stosowaną metodą pomiaru aktywności α i β naturalnych izotopów promieniotwórczych. Wykorzystuje ona organiczne związki pierścieniowe (np. mieszanina benzenu i butylu-PBD) jako substancje, w których może zachodzić zjawisko scyntylacji. Promieniowanie jonizujące wzbudza molekuly w ciekłym związku organicznym. Wzbudzone cząsteczki mogą przekazać energię scyntylatorowi, który efektywnie zamienia ją na fotony. Liczba emitowanych fotonów zależy od liczby molekuł wzbudzonych przez promieniowanie jonizujące. Wytworzone fotony rejestrowane są przy pomocy fotopowielacza, gdzie zamieniane są na impulsy elektryczne. Dzięki wielokanałowemu analizatorowi amplitud możliwe jest zarejestrowanie widma amplitudowego impulsów (które odpowiada widmu energii cząstek jonizujących) na podstawie którego określa się radioaktywność badanego izotopu. Do pomiarów metodą ciekło-scyntylicyjną, w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów Instytutu Fizyki używane są dwa typy spektrometrów ciekło-scyntylicyjnych: Quantulus 1220TM oraz ICELS. Zakład dysponuje dwoma spektrometrami ICELS oraz dwoma spektrometrami Quantulus 1220TM.

4.1 Historia rozwoju ciekłoscyntylicyjnej spektrometrii promieniowania jądrowego

Pierwsze liczniki ciekło-scyntylicyjne opierały się na pomiarze prądu anodowego z fotopowielacza (PMT). W 1952 Blecher w Londynie oraz Hayes w Los Alamos zbudowali pierwsze liczniki mogące zliczać pojedyncze impulsy wywołane scyntylacjami (Horrocks, 1974). Ponieważ technika LSC była w owym czasie bardzo obiecująca, komercyjne firmy jak Packard Instrument Company niezależnie wspierały rozwój LSC (Theodórsson, 1996a). W *Aragonne Cancer Research Hospital* został użyty pierwszy komercyjny licznik LSC. Postęp w rozwoju techniki LSC (Tabela 1) szedł w parze z rozwojem PMT (z j. ang. *PhotoMultiplier Tubes*), układów koincydencyjnych, mieszanin ciekło-scyntylicyjnych itp..

Tabela 1: Rozwój metody LSC dla radioizotopu ^{14}C według Horrocks (1974). Wydajności i tła liczników są miarą postępu metody LSC.

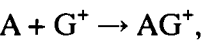
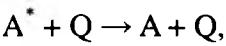
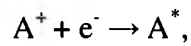
Rok	Wydajność zliczeń ^a	Tło ^a (min ⁻¹)
1954	75%	60
1962	80%	30
1964	85%	25
1969	90%	16
1972	97%	11
2011 ^b	97%	6

^a w oknie pomiarowym od 18 keV do 156 keV

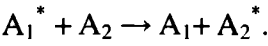
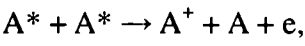
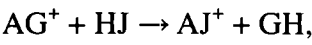
^b pozycja dodana przez autora dla spektrometru Quantulus 1220TM (patrz rozdział 5.4) z odpowiednio dobranym parametrem PAC (patrz rozdział 5.4.2).

4.2 Zjawisko scyntytacji powodowane oddziaływaniem z materią promieniowania β

Promieniowanie jądrowe oddziałuje z materią na wiele sposobów. Częstka jonizująca (β , α , p, itp.), przechodząc przez dany ośrodek, przekazuje energię pewnej liczbie molekuł. Wzdłuż toru cząstki powstają wówczas jony (patrz Tabela 2) , wzbudzone cząsteczki, promieniowanie wtórne (rozproszone lub nowo powstałe). Te molekuły, które zostały zjonizowane lub wzbudzone, są interesujące z punktu widzenia techniki LSC. W wyniku jonizacji ($^+$) i wzbudzenia (*) molekuł (oznaczonych dalej jako A, G, J) mogą zachodzić następujące reakcje wtórne (Horrocks, 1974):



4.1



W powyższych reakcjach H oznacza atom wodoru, natomiast Q efekt tzw. „gaszenia”. Oprócz wyżej wymienionych reakcji, molekuły mogą oddać dodatkową energię wzbudzenia przechodząc do stanu podstawowego poprzez emisję fotonu w zjawisku luminescencji. W cieczech, reakcje wtórne zachodzą bardzo blisko toru cząstki jonizującej.

Tabela 2: Liczba jonów pierwotnych, straty energii i zasięg elektronów w ośrodku o gęstości $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, w zależności od energii elektronów.

Energia kinetyczna elektronu (keV)	Liczba jonów pierwotnych na odcinek drogi ($\text{n}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	Straty energii ($\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	Zasięg (μm)
0,1	1700,0	33,2	0,0030
0,5	425,0	18,6	0,0196
10,0	30,0	2,30	2,5
480,0	2,1	0,207	1650,0

Z punktu widzenia metody ciekłoscyntylicyjnej, poszukując scyntylatorów, należy się skupić na substancjach, które zamieniają energię promieniowania jonizującego na wzbudzenie, a następnie są w stanie przenieść tą energię do cząstki scyntylatora. Tabela 3 zawiera porównanie wybranych własności niektórych rozpuszczalników używanych w ciekłych scyntylatorach.

Tabela 3: Porównanie wybranych własności niektórych rozpuszczalników używanych do sporządzania ciekłych scyntylatorów. Dane podane za Berlman (1971) i Hayes et al. (1955). Pomiary wykonane przy użyciu ciekłego scyntylatora z 3 g PPO na 1 l badanego rozpuszczalnika.

Rozpuszczalnik	Czas zaniku fluorescencji (ns)	Względna wydajność kwantowa	Średnia długość fali powstałej w wyniku fluorescencji (nm)
benzen	29	0,07	282,8
toluen	34	0,17	285,3
p-ksylen	30	0,40	291,1
fluorobenzen	7,6	0,13	282
izopropylobenzen	22	0,12	284,9

4.3 Własności scyntylatorów organicznych

Najbardziej interesującymi scyntylatorami z punktu widzenia metody radiowęglowej są butyl-PBD, PBD, PPO. Wybrane własności niektórych scyntylatorów zawiera Tabela 4.

Tabela 4: Porównanie wybranych własności wybranych scyntylatorów Podane za: Peng (1977), Berlman (1971), Horrocks (1974). Pomiary wykonane przy użyciu benzenu zmieszanego z badanym scyntylatorem.

Scyntylator	Optymalna koncentracja scyntylatora (g·l ⁻¹)	Czas zaniku fluorescencji (ns)	Względna wydajność kwantowa	Średnia długość fali powstałej w wyniku fluorescencji (nm)
butyl-PBD	12	0,85	0,85	385
PPO	7	1,4	1	370
PBD	12	0,83	0,85	367
PPD	-	0,89	0,89	346

Mieszanina ciekłoscyntylicyjna w metodzie radiowęglowej najczęściej składa się

z benzenu oraz butylu-BBD. Należy zaznaczyć, że na rynku istnieje szereg komercyjnych, gotowych mieszanin ciekłoscyntylicyjnych, jak np. Permafluor[®] E⁺. Informacje o ich właściwościach oraz składzie są zupełnie szczątkowe.

4.4 Przygotowanie ciekłych scyntylatorów dla pomiarów ^{14}C

4.4.1 Rodzaje badanych materiałów

W metodzie radiowęglowej dużą grupę badanych materiałów stanowią próbki takie, jak: drewno, węgiel drzewny, torf, gytje, mułki organiczne, osady jeziorne, osady morskie, kości, rogi, poroża, nacieki jaskiniowe itp.. W wymienionych materiałach pomiar koncentracji radiowęglu pozwala na określenie wieku bezwzględnego. W przypadku materiałów, w których występuje tzw. efekt rezerwuarowy (Pazdur, 1988), jak nacieki jaskiniowe wyznaczenie wieku osadu wymaga dodatkowych badań.

4.4.2 Przygotowanie próbek do badań - preparatyka wstępna

Próbki mogą często zawierać materiał obcego pochodzenia jak: bakterie, grzyby, kwasy huminowe, węglany itp.. Materia obcego pochodzenia może zawierać inną koncentrację ^{14}C niż badany materiał, dlatego w wielu przypadkach podejmuje się działania, które mają na celu usunięcie obcej materii zawierającej węgiel. Na początkowym etapie widoczne zanieczyszczenia usuwane są mechanicznie. Kolejnym etapem jest traktowanie próbki odpowiednimi odczynnikami chemicznymi.

Często stosowaną chemiczną preparatyką wstępną jest preparatyka kwas-zasada-kwas (AAA, z j. ang. *Acid-Alkali-Acid*). Preparatyka polega na kolejnym traktowaniu materiału próbki słabym kwasem i słabą zasadą: 2% roztworem HCl, 2% roztworem NaOH, a następnie 2% roztworem HCl. Ostatnim etapem jest płukanie wodą destylowaną, aż do osiągnięcia odczynu obojętnego. W przypadku niektórych próbek (np. zawierających podwyższoną zawartość węglanów) zachodzi potrzeba modyfikacji stężenia używanych roztworów kwasów i zasad.

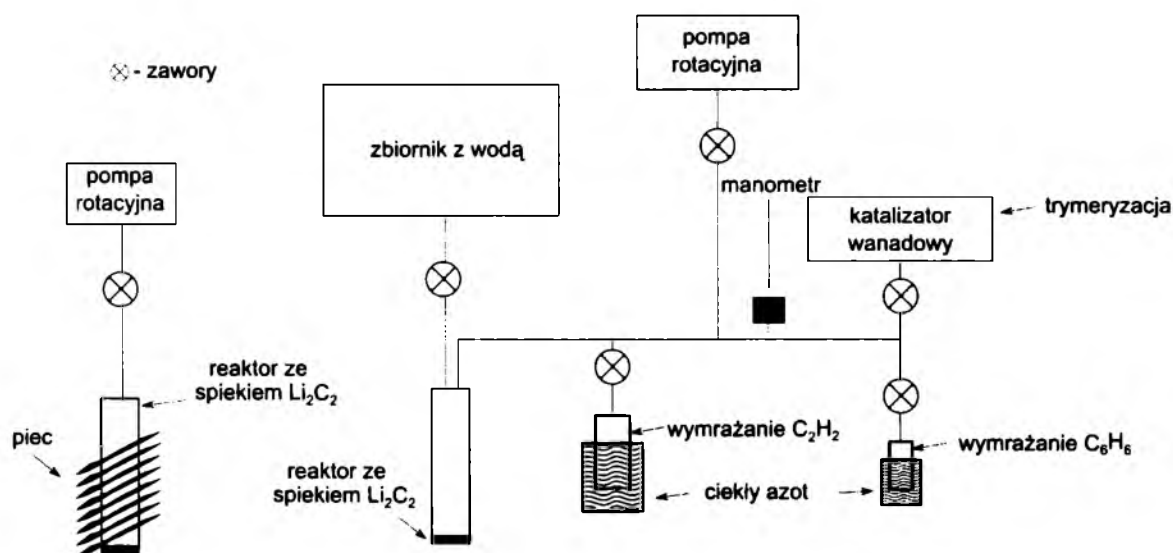
Po preparatyce AAA badany materiał jest suszony, a następnie poddawany

procesowi pyrolizy w temperaturze około 400°C. Pyroliza polega na rozkładzie termicznym substancji bez dostępu tlenu.

4.4.3 Przetwarzanie próbek na C₆H₆

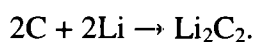
W metodzie radiowęglowej wykorzystującej jako technikę pomiarową ciekłoscyntylacyjną spektrometrię promieniowania β (patrz rozdział 5) często przetwarza się próbki do postaci benzenu. Metoda została rozwinięta między innymi przez Polacha i Stippa (1967), J. Noakesa (Noakes *et al.*, 1963) z Uniwersytetu w Georgia oraz Kh. A. Arslanova z Uniwersytetu w Petersburgu.

Linia próżniowa do produkcji benzenu, która znajduje się w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów, została wykonana i zaprojektowana przez V. Skripkina z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy.



Ryc. 7: Aparatura do przetwarzania próbek organicznych lub w postaci CO₂ na benzen.

Na Ryc. 7 przedstawiony jest schemat blokowy linii próżniowej używanej do produkcji benzenu, natomiast na Ryc. 8 przedstawione jest zdjęcie aparatury. W pierwszym etapie reakcji, w reaktorze zawierającym mieszaninę próbki organicznej (bądź doprowadzany sukcesywnie CO₂) oraz metaliczny lit, w temperaturze 800°C (lub 600°C w przypadku CO₂) produkowany jest węglik litu:

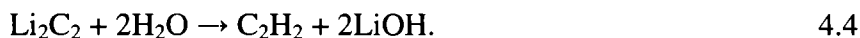


4.2

W przypadku produkcji Li_2C_2 z CO_2 :



Z węgla litu, po traktowaniu wodą destylowaną, produkowany jest acetylen w wyniku reakcji:



Acetylen jest zestalany w pułapce poprzez schładzanie jej przy pomocy ciekłego azotu, a następnie, podczas procesu sublimacji, wprowadzany do katalizatora wanadowego, gdzie podlega reakcji trymeryzacji na benzen:



Wyprodukowany benzen zawiera pewne niewielkie ilości wody, która wpływa niekorzystnie na własności scyntylacyjne roztworu ciekłego scyntylatora. Do oczyszczenia roztworu benzenu z wody używa się metalicznego sodu. W otrzymanym benzenie może również znajdować się pewna ilość radioaktywnego izotopu radonu ^{222}Rn . W celu usunięcia radonu próbki są przechowywane w zamrażarce lodówki (-10°C) przez czas jednego miesiąca do momentu rozpoczęcia pomiaru izotopu ^{14}C . W tym okresie czasu izotop ^{222}Rn , którego okres półrozpadu wynosi 3,8 dnia, ulega praktycznie w całości rozpadowi.

Ciekły scyntylator w spektrometrii promieniowania β otrzymuje się poprzez dodanie do benzenu butylu-PBD, w proporcji 13 mg butylu-PBD na 1 ml benzenu.

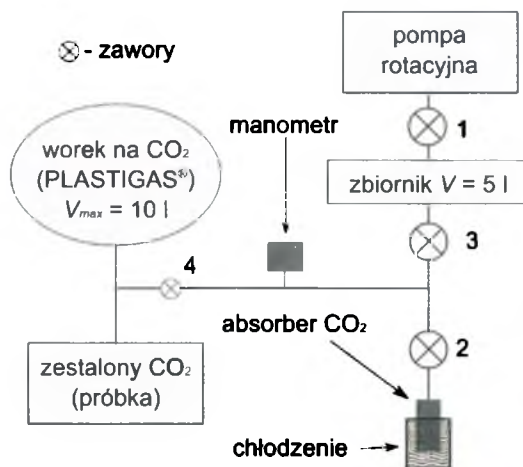


Ryc. 8: Aparatura do przetwarzania próbek na benzen.

4.4.4 Absorpcja CO_2 w roztworze organicznym

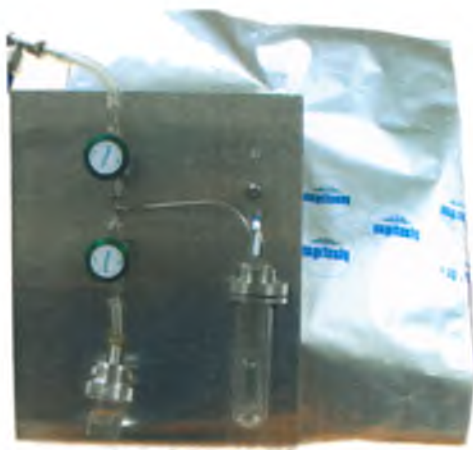
Ponieważ Li używany w procedurze przetwarzania próbek na benzen jest metalem trudnym do przechowywania i stosunkowo drogim, natomiast C_6H_6 jest odczynnikiem agresywnym chemicznie, uzasadnione jest poszukiwanie nowych roztworów ciekło-scyntylicyjnych. Jedną z metod uzyskania nowego scyntylatora w pomiarach niskich aktywności ^{14}C została przedstawiona przez Molnara *et al.* (2005). Metoda ta polega na absorpcji CO_2 w aminie pierwszorzędowej Carbo-Sorb[®] E, a następnie dodaniu scyntylatora Permafluor[®] E⁺.

W Zakładzie Zastosowań Radioizotopów Politechniki Śląskiej powstała linia próżniowa do absorpcji CO_2 zmodyfikowana w stosunku do przedstawionej w pracy Molnara *et al.* (2005). Pomimo, że typowa ilość węgla do analizy ^{14}C , którą można wprowadzić do tego typu scyntylatora jest mała w porównaniu z konwersją próbki do postaci C_6H_6 , to metoda ma pewne zalety. W szczególności możliwe jest wykonanie badań ^{14}C w małych próbkach, zawierających mniej niż 0,5 g czystego węgla.



Ryc. 9: Aparatura do produkcji ciekłego scyntylatora z zaabsorbowanym CO₂ w roztworze Carbo-Sorb[®] E.

Zbudowana w obecnej pracy linia do absorpcji CO₂ jest przedstawiona na Ryc. 9. Do typowej fiolki szklanej używanej w technice ciekłoscyntylacyjnej wlewa się 11 ml odczynnika Carbo-Sorb[®] E (amina pierwszorzędowa) i podłącza się ją do linii próżniowej przy zamkniętym zaworze nr 2. Następnie po zamknięciu zaworu nr 1 i otwarciu zaworu nr 2 przy naczyniu z absorberem, przy pomocy zbiornika o objętości 5 l ustala się ciśnienie początkowe w linii próżniowej na około 15 kPa.



Ryc. 10: Aparatura do absorpcji CO₂ w roztworze Carbo-Sorb[®] E.

Następnie zamyka się zawór nr 3. Zawór nr 4 służy do precyzyjnego odmierzania szybkości przepływu CO₂ do absorbera. Szybkość dobiera się w ten sposób, aby egzotermiczna reakcja absorpcji nie spowodowała parowania mieszaniny ciekłoscyntylacyjnej. Mechanizm chemiczny absorpcji został podany poniżej za Berg

i Fonnesbeck (2001). Absorpcja jest dwustopniowa. W pierwszym stopniu zachodzi reakcja:



w której powstający produkt jest niestabilny. W drugim stopniu reakcji powstają stabilne produkty:



R w powyższych równaniach (4.6 i 4.7) oznacza resztę aminową.

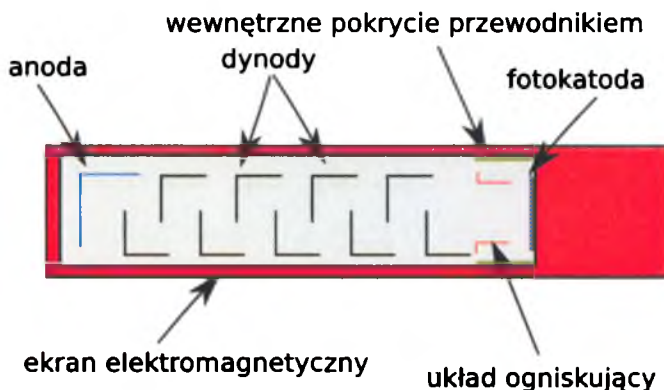
Według danych producenta, w 1 ml roztworu można zaabsorbować 4,8 mmol CO₂. Czas absorpcji 2 g CO₂ waha się od 1-3 h w zależności od dobranej szybkości przepływu CO₂ do absorbera.

Należy wspomnieć, że informacje o produktach Carbo-Sorb[®] E oraz Permafluor[®] E⁺ są szczątkowe, ponieważ produkty te sprzedawane są przez komercyjną firmę.

5 Spektrometria LSC dla potrzeb datowania radiowęglowego

5.1 Zasada działania i budowa spektrometrów LSC

Do rejestracji scyntylacji pochodzących z ciekłego scyntylatora używany jest fotopowielacz wraz z analizatorem amplitud. Fotopowielacz (Ryc. 11) zbudowany jest z fotokatody, powielacza elektronów (zbudowanego z szeregu dynod) oraz anody. Fotony, które docierają do fotokatody w wyniku efektu fotoelektrycznego wybijają elektrony, które są następnie powielane na dynodach. Powielone na dynodach elektrony docierają do anody, gdzie już dalej przetwarzane są jako sygnał elektryczny.

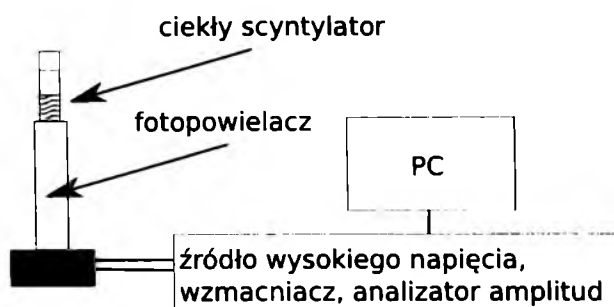


Ryc. 11: Schemat fotopowielacza.

Fotopowielacze używane w metodzie ciekłoscyntylacyjnej powinny cechować się wysoką czułością dla detekcji światła w zakresie długości fal od ultrafioletu do światła widzialnego. W tym właśnie zakresie długości fal emitowane są fotony z wielu ciekłych scyntylatorów. Ponadto fotopowielacze powinny cechować się wysoką stabilnością ze względu na długie czasy pomiarów. W przypadku, jeśli rejestrowane są scyntylacje pochodzące z radionuklidów emitujących cząstki β o niskiej energii (jak np. ^3H - $E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$), ważne jest niskie tło związane z prądem ciemnym fotopowielacza. Czynniki te są mniej istotne w przypadku, gdy używane są fotopowielacze sprzężone w koincydencji.

Najprostszy spektrometr ciekłoscyntylacyjny (Ryc. 12) zbudowany jest z ciekłego scyntylatora, fotopowielacza, źródła wysokiego napięcia (zasilanie fotopowielacza),

wzmacniacza oraz wielokanałowego analizatora amplitud. Pewna część fotonów, która powstała w ciekłym scyntylatorze w wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego z materiałem, jest zamieniana na sygnał elektryczny przy pomocy fotopowielacza. Następnie amplituda impulsu elektrycznego przyporządkowywana jest, przy pomocy analizatora amplitud, do pewnego kanału, którego numer jest w przybliżeniu proporcjonalny do amplitudy.



Ryc. 12: Schemat blokowy prostego spektrometru ciekłoscyntylacyjnego.

Pewna część impulsów związana jest z tzw. tłem pomiarowym. Impulsy te mogą być wywołane między innymi przez: promieniowanie kosmiczne, radionuklidy obecne w materiale spektrometru, chemiluminescencję, bioluminescencję itp.. Szerzej źródła tła oraz ich charakterystyka omówiona jest między innymi przez Passo i Cook (1994).

5.2 Wyznaczanie wieku radiowęglowego

W praktyce laboratoryjnej miarą aktywności próbki jest bezpośrednio otrzymana wartość szybkości zliczeń impulsów z detektora promieniowania, wyznaczona na podstawie widma amplitudowego impulsów przy zastosowaniu metody spektrometrycznej. Szybkość zliczeń pochodząca od badanej próbki zależy od masy próbki. Kalibrację stanowiska detektora wykonuje się dla pewnej tzw. masy nominalnej, względem której normowane są szybkości zliczeń od poszczególnych badanych próbek o masie nieznacznie odbiegającej od masy nominalnej. Masa próbki w technice LSC jest wielkością bezwzględną wyrażaną w gramach, którą wyznacza się z dużą dokładnością, wynoszącą około 0,01%. Wiek radiowęglowy wyznacza się na podstawie wzoru 3.1, w którym używa się w praktyce zamiast stosunku aktywności (A/A_0) stosunku szybkości zliczeń (S/S_0). Wartości szybkości zliczeń są unormowane ze względu nie tylko na masę

próbki, ale również frakcjonowanie izotopowe oraz gaszenie scyntylacji (por. rozdziały: 5.3.2, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4).

Wzorcem pierwotnym aktywności ^{14}C współczesnej biosfery jest tzw. standard NBS (Stuiver i Polach, 1977). Ponieważ dostępność standardu ^{14}C NBS jest silnie ograniczona, w pomiarach izotopu ^{14}C używa się standardów wtórnych. Jednym z bardziej rozpowszechnionych wtórnych standardów jest ANU *Sucrose*. Standard został przygotowany przez H. A. Polacha, w Laboratorium Radiowęglowym *Australian National University*. W wyniku prac IAEA standard wtórny ANU *Sucrose* został oznaczony kodem IAEA C-6. Obecna uznawana wartość względnej aktywności tego wzorca wynosi 150,61(11) pMC (Różański *et al.*, 1992), co oznacza procent aktywności współczesnej biosfery. Skrót pMC pochodzi z angielskiej nazwy *percent of Modern Carbon*. W badaniach wykonanych w niniejszej pracy używany jest wzorzec ANU *Sucrose* o podanej aktywności.

Wzór na unormowaną szybkość zliczeń ANU *Sucrose* pochodzących od wzorca posiada postać (Polach, 1979):

$$S_0 = \frac{100}{pMC} \left(I_{net} \frac{m_n}{m_g} \right) \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right) \quad 5.1$$

gdzie: $\delta^{13}\text{C}$ - wielkość określająca frakcjonowanie stabilnego izotopu węgla ^{13}C , która jest miarą frakcjonowania izotopu ^{14}C ,

I_{net} - szybkość zliczeń netto w tzw. oknie pomiarowym ^{14}C spektrometru,

m_g - średnia masa próbki podczas pomiaru,

m_n - masa nominalna.

Szybkość zliczeń impulsów S pochodzących od datowanej próbki normowana jest w następujący sposób:

$$S = \left(I_{net} \frac{m_n}{m_g} \right) \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right) \quad 5.2$$

$\delta^{13}\text{C}$ wyznaczana jest metodą spektrometrii masowej, z wykorzystaniem standardu PDB zgodnie ze wzorem:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_s}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} 1000\text{‰} \quad 5.3$$

gdzie: $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_s$ - stosunek izotopowy $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w próbce,

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ - stosunek izotopowy $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w wzorcu PDB.

Wzorcem stosowanym w spektrometrii masowej do wyznaczenia względnej zawartości izotopu ^{13}C jest wzorec PDB. Skrót nazwy wzorca pochodzi od z języka angielskiego: *Pee Dee Belemnite*.

Dla wielu próbek organicznych frakcjonowanie izotopów węgla jest znane i stosunkowo stabilne. Dlatego w metodzie radiowęglowej do wyznaczania poprawki ze względu na frakcjonowanie izotopowe często używa się $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ dla próbek takich jak: drewno, liście, torfy itp.. W próbkach takich jak węglany, rośliny morskie, morski CO_2 wiek radiowęglowy będzie często znacznie „postarzony” ze względu na efekt rezerwuarowy oraz znacznie wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ aniżeli w materiale biosfery.

Szybkość zliczeń netto I_{net} w oknie pomiarowym obliczana jest wg następującej relacji:

$$I_{\text{net}} = (I_t - B)Q_c \quad 5.4$$

gdzie: Q_c jest poprawką na zmianę szybkości zliczeń wywołaną gaszeniem scyntylacji (patrz rozdziały 5.4.2 i 5.4.3). W przypadku metody *balance window* stosowanej w spektrometrze ICELS wartość $Q_c = 1$ i w przybliżeniu nie zależy od gaszenia. B jest szybkością zliczeń tła, natomiast I_t całkowitą szybkością zliczeń w oknie pomiarowym.

Do wyznaczania szybkości zliczeń tła spektrometrów LSC używana jest próbka przygotowana z węgla kamiennego.

Wielkością, którą niekiedy posługujemy się w badaniach radiowęglowych, jest względna aktywność próbki oznaczana jako $F^{14}\text{C}$ (Remier *et al.*, 2004):

$$F^{14}\text{C} = \frac{S}{S_0} \quad 5.5$$

Wielkość ta jest używana często w badaniach koncentracji radiowęglu w środowisku współczesnym.

5.3 Spektrometr ICELS

W latach 2007 – 2008 w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów Politechniki Śląskiej zainstalowane zostały dwa nowe liczniki scyntylacyjne, tzw. systemy ICELS (Theodórsson, 2005a), zbudowane przez prof. Pállu Theodórssona z Uniwersytetu

w Reykjavíku (Islandia). Systemy dotychczas używane były przez ich twórcę do pomiaru izotopu ^{222}Rn . W konsultacji z prof. Theodórssonem, podjęto próbę przebudowy liczników na spektrometry ciekłoscyntylacyjne promieniowania β w celu zastosowania do datowania metodą radiowęglową. Przebudowa liczników na spektrometry, opracowanie metody ich kalibracji i adaptacja do datowania radiowęglowego stanowi istotną, oryginalną część obecnej pracy doktorskiej i dorobku jej autora.

W przyszłości, w spektrometrze ICELS może być użyty tani wielofunkcyjny analizator amplitud opracowany przez Tudykę i Bluszcza (2011) zamiast wielokanałowego analizatora amplitud Tukan 8k. Rozwiązanie to obniżyłoby znacznie koszt spektrometru ICELS. Proponowany analizator amplitud również pozwoliłby na natychmiastowy pomiar próbki przy eliminacji zliczeń pochodzących z rozpadu radioizotopów w części szeregu promieniotwórczym rozpoczynającym się od ^{222}Rn . Jest to możliwe przy zliczaniu par pochodzących z radioizotopów $^{214}\text{Bi}/^{214}\text{Po}$ (Theodórsson, 1996b;2005b), gdzie okres półrozpadu ^{214}Po wynosi 0,16 ms.

5.3.1 Budowa

Spektrometr ICELS (Ryc. 13 i Ryc. 14) oparty jest na pojedynczym fotopowielaczu (PMT) R6094 wyprodukowanym przez Hamamatsu Photonics. Na fotopowielaczu umieszczone jest naczynko z mieszaniną ciekłoscyntylacyjną. Naczynko owinięte jest taśmą z PTFE, natomiast pomiędzy naczynkiem a fotopowielaczem umieszczona jest niewielka ilość gliceryny. Fotopowielacz zasilany jest stabilizowanym zasilaczem wysokiego napięcia, typowe napięcie pracy wynosi 700 V. Układ rejestracji oparty jest na wzmacniaczu oraz wielokanałowym analizatorze amplitud Tukan 8k. Spektrometr ICELS otoczony jest 30 kg osłoną ołowianą do redukcji promieniowania tła. Osłona ołowiana jednego ze spektrometrów ICELS (ICELS 1) została wytopiona ze starego ołowiu Ryc. 13. Osłona spektrometru ICELS 2 została wykonana ze wstawką z czystej miedzi OFC (z j. ang. *oxygen-free copper*) (Ryc. 14).



Ryc. 13: Budowa stanowiska ICELS (ICELS 1).



Ryc. 14: Zdjęcie stanowiska ICELS (ICELS 2).

5.3.2 Kalibracja

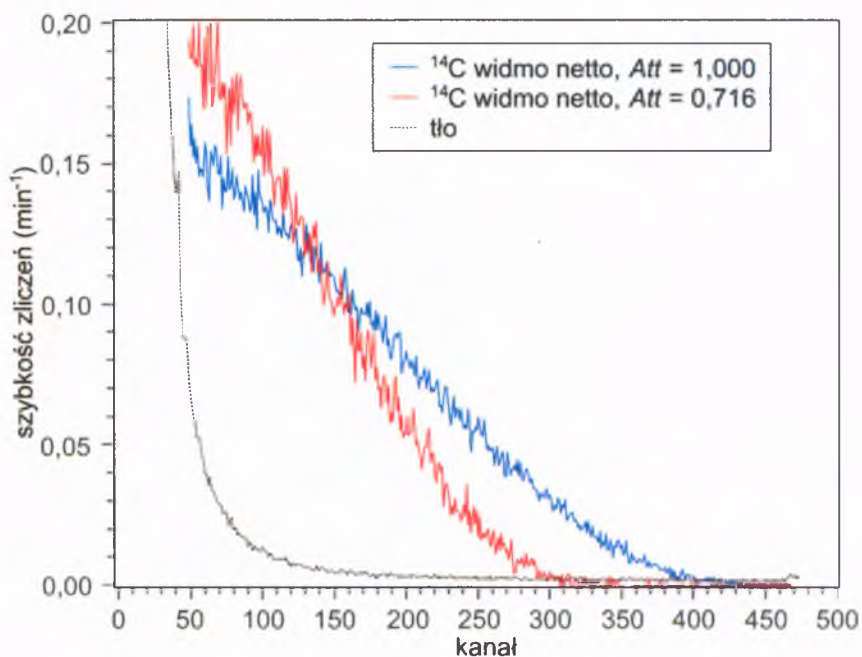
Na Ryc. 13 przedstawione są przykładowe widma amplitudowe impulsów wzorca stosowanego w pomiarach radioaktywności ^{14}C (patrz rozdział 5.2), po odjęciu widma tła, przy współczynniku osłabienia Att (patrz wzór 5.6) wynoszącym 1,000 i 0,716. Na rysunku widoczne jest również widmo tła.

Współczynnik, który określa zmianę kształtu widma spowodowaną „gaszeniem” scyntylacji, zmianą napięcia na fotopowielaczu i temperatury otoczenia, parowaniem benzenu w spektrometrze ICELS, zdefiniowany jest jako współczynnik osłabienia widma (z j. ang. *Attenuation*):

$$Att = \frac{Ch_{59,5 \text{ keV}}}{Ch_{ref}} \quad 5.6$$

gdzie: $Ch_{59,5 \text{ keV}}$ - jest numerem kanału, który odpowiada położeniu maksimum widma promieniowania X o energii 59,5 keV, pochodzącego ze źródła ^{241}Am .

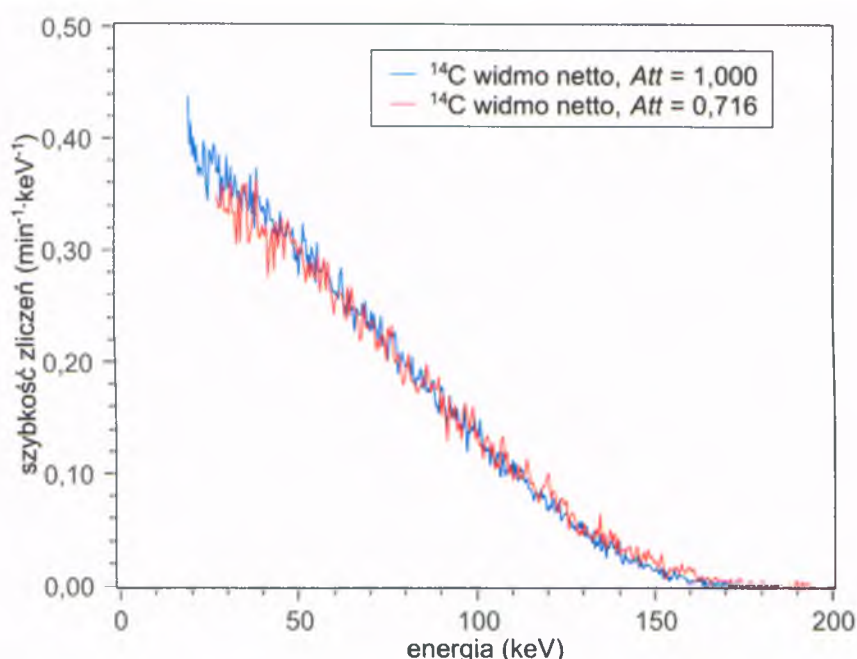
Ch_{ref} - jest kanałem odniesienia dobranym niezależnie tak, aby dla najczystszych próbek wartość współczynnika osłabienia wynosiła $Att = 1$.



Ryc. 15: Widma netto standardu ^{14}C przy współczynnikach gaszenia 1,000 i 0,716 oraz widmo tła.

Jak widać na Ryc. 16 obydwie widma, po dokonanej korekcie na gaszenie scyntylacji, są prawie identyczne. Jedyna różnica występuje w niskoenergetycznej części widma, która jest odrzucana w obliczeniach szybkości zliczeń. Ponieważ spektrometr ICELS zaprojektowany jest tak, aby był możliwie tani, dlatego w jego konstrukcji zaniechano niektórych kosztownych rozwiązań stosowanych w spektrometrze Quantulus 1220™ (patrz rozdział 5.4.1) takich jak: osłona aktywna z ciepłego scyntylatora i współpracujące

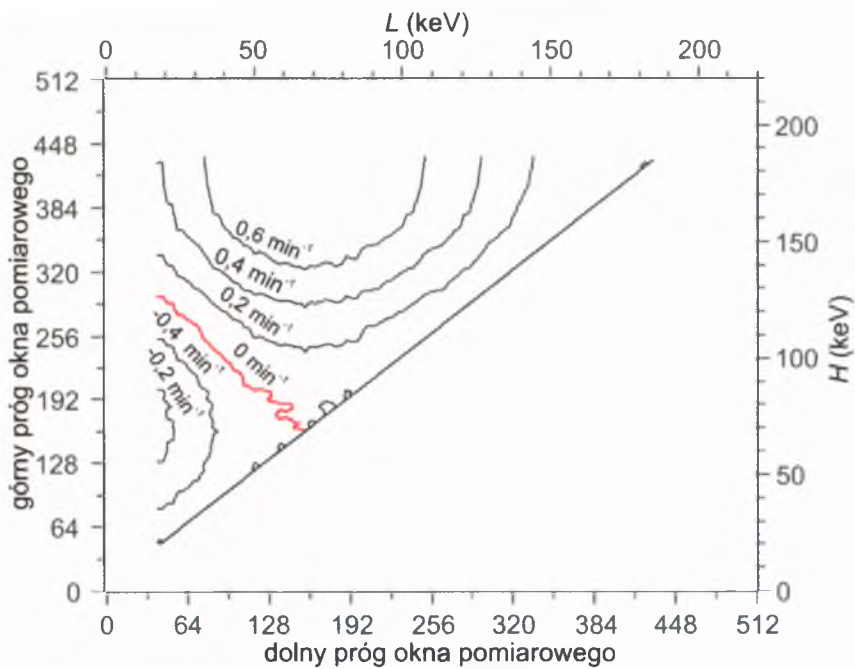
z nią układy koincydencji i antykoincydencji impulsów z czterech fotopowielaczy, układ stabilizujący wysokie napięcie na fotopowielaczu.



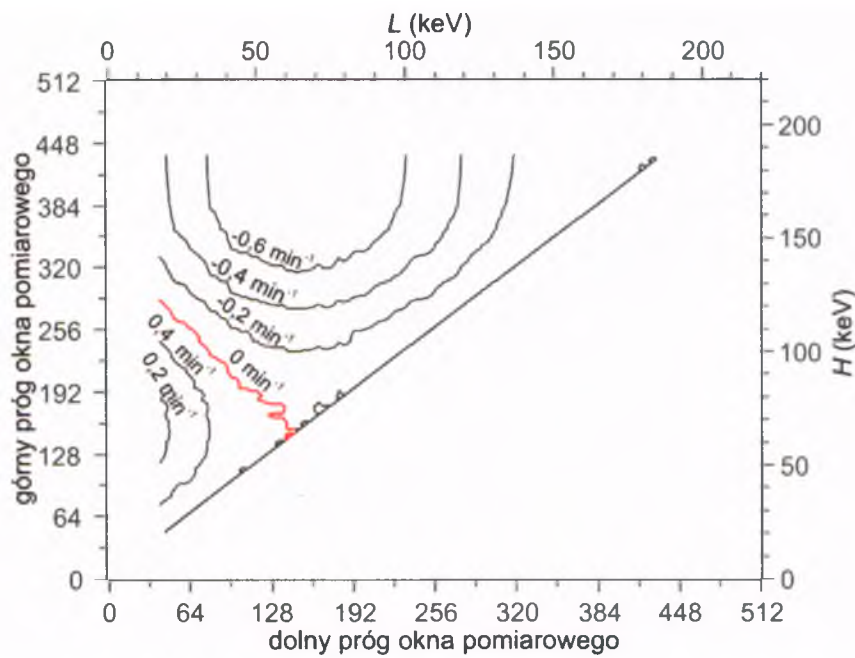
Ryc. 16: Widmo energetyczne promieniowania β . Maksymalna energia elektronów z rozpadu β izotopu ^{14}C wynosi 156,47 keV.

W celu zapewnienia stabilności widma impulsów wymaganej w pomiarach radiowęglowych, w spektrometrze ICELS używana jest metoda odpowiedniego doboru okna pomiarowego, tzw. metoda *balance window*, zaproponowana przez Pearsona (1979). Metoda *balance window* polega na dobraniu dolnej (L) i górnej (H) krawędzi okna tak, aby szybkość zliczeń w oknie pozostała stała. Pierwsza próba zastosowania tej metody we wczesnym stadium rozwoju systemu ICELS, w której licznik nie posiadał analizatora amplitud została zaprezentowana przez Theodórssona *et al.* (2005). W praktyce metoda okazała się bardzo ograniczona. Dużym postępem było wprowadzenie w systemie ICELS analizatora amplitud do rutynowych pomiarów i dobieranie okna pomiarowego tak, jak proponowane jest przez Theodórssona (2011) lub w obecnej pracy doktorskiej. Na Ryc. 17 i Ryc. 18 przedstawiona jest symulacja zmiany szybkości zliczeń dla wszystkich możliwych okien pomiarowych, spowodowanych przesunięciem widma. Za przesunięcie widma jest odpowiedzialny szereg czynników, jak parowanie benzenu podczas pomiaru, zmiany temperatury, fluktuacje napięcia itp.. Na Ryc. 17 i Ryc. 18, czerwona linia odpowiada warunkom

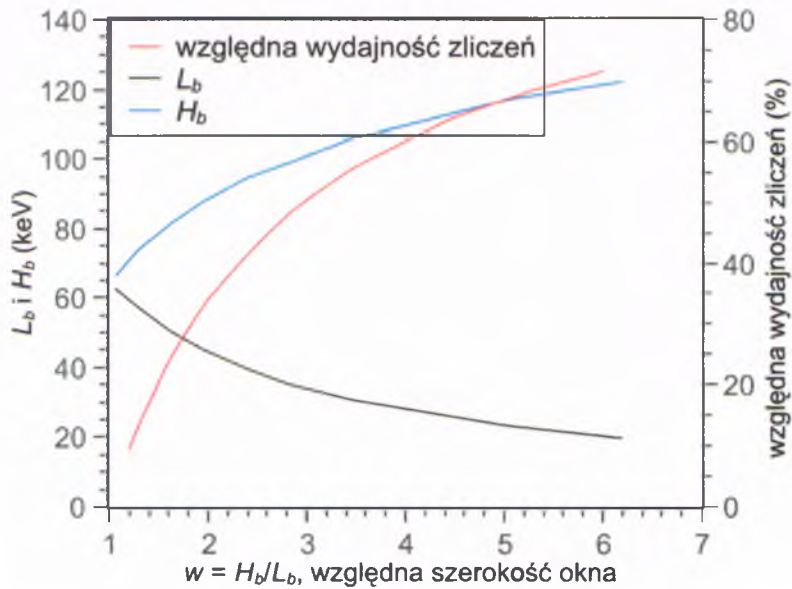
pomiaru, przy których szybkość zliczeń nie ulega zmianie na $Att = 1,05$ i $0,95$ odpowiednio.



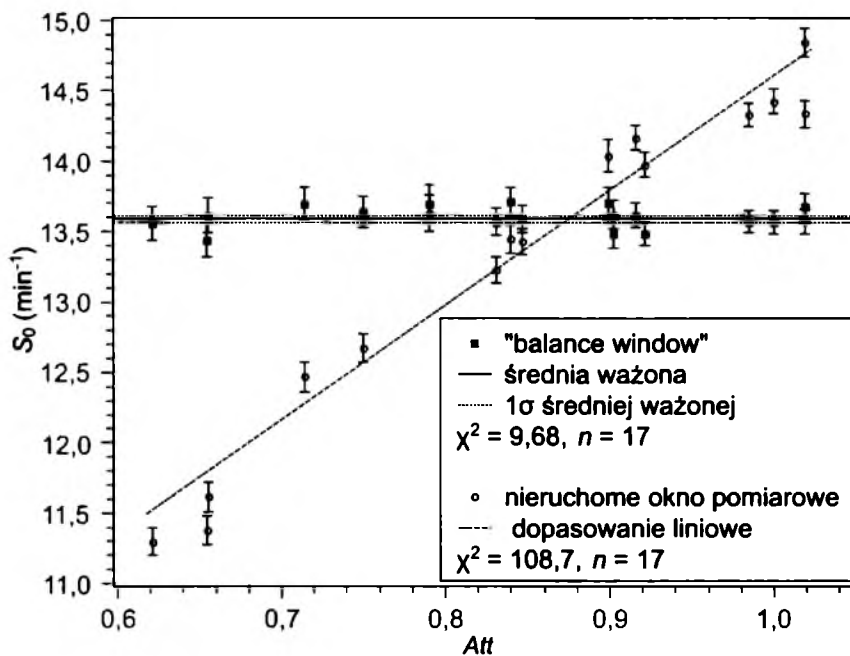
Ryc. 17: Symulowane komputerowo zmiany szybkości zliczeń odpowiadające różnym oknom pomiarowym, w przypadku przesunięcia widma impulsów w kierunku wyższych energii, dla $Att=1,05$.



Ryc. 18: Symulowane komputerowo zmiany szybkości zliczeń odpowiadające różnym oknom pomiarowym, w przypadku przesunięcia widma impulsów w kierunku wyższych energii, dla $Att=0,95$.



Ryc. 19: Dolna i górna krawędź okna pomiarowego w zależności od względnej szerokości okna pomiarowego (skala energii na lewej osi pionowej) oraz względna wydajność zliczeń (prawa oś pionowa).



Ryc. 20: Porównanie wyników szybkości zliczeń otrzymanych przy pomocy stałego okna pomiarowego oraz przy pomocy techniki „balance window”.

Ryc. 19 przedstawia dolną i górną krawędź okna pomiarowego (L_b i H_b) wyrażoną w jednostkach energii w zależności od względnej szerokości okna (H_b/L_b) oraz względną wydajność zliczeń.

Na Ryc. 20 przedstawiono porównanie szybkości zliczeń wzorca uzyskanych dla stałego okna pomiarowego oraz w metodzie *balance window*. Zauważyć można niewielki rozrzut punktów pomiarowych względem średniej szybkości zliczeń w przypadku metody *balance window*. Wartość krytyczna testu χ^2 dla prawdopodobieństwa 0,10 wynosi 23,54. Zbyt duży rozrzut punktów względem nieruchomego okna pomiarowego dla systemu ICELS praktycznie wyklucza tę metodę w datowaniu radiowęglowym.

5.4 Spektrometr Quantulus 1220™

5.4.1 Budowa

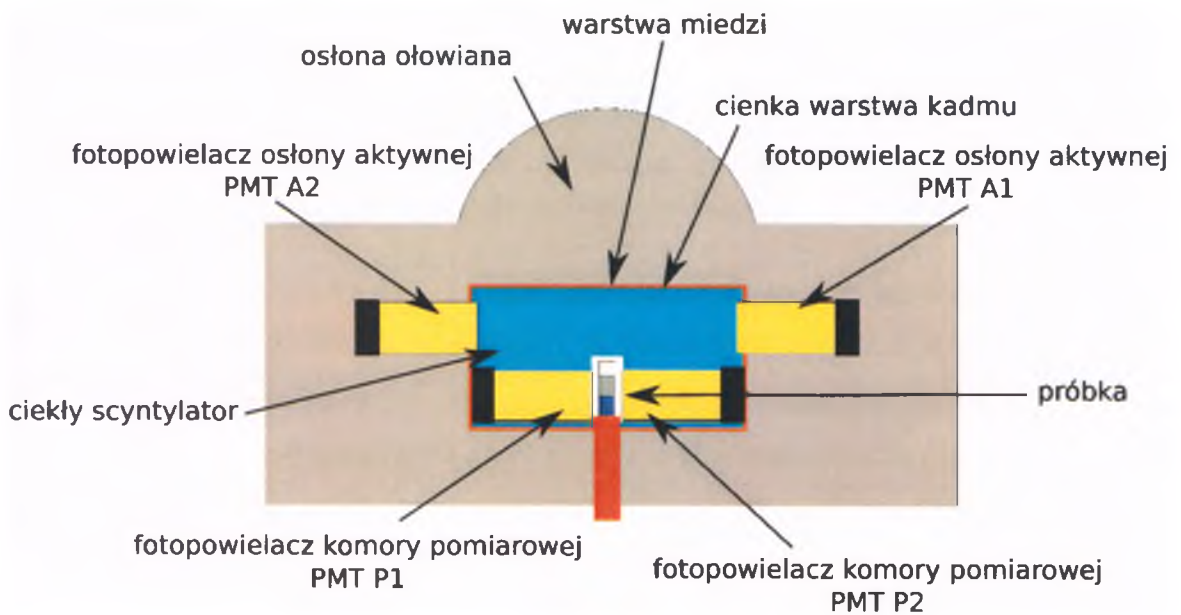
Spektrometr Quantulus 1220™ (Ryc. 21) został zaprojektowany do pomiarów skrajnie niskich radioaktywności α oraz β . Jest urządzeniem komercyjnym, produkowanym przez firmę PerkinElmer®. Zasada działania i konstrukcja spektrometru w obecnej postaci została opisana przez jego twórców i producenta, między innymi w pracach Kajola *et al.* (1984), PerkinElmer® (2005).

W spektrometrze, naczynko pomiarowe, które stanowi fiolka wykonana ze szkła z obniżoną zawartością β i γ promieniotwórczego izotopu ^{40}K , znajduje się pomiędzy dwoma fotopowielaczami (PMT) (Ryc. 22) sprzężonymi układem koincydencji. Fotopowielacze te, w przypadku pomiaru promieniowania β z rozpadu izotopu ^{14}C , rejestrują błyski światła przychodzące jednocześnie do nich obydwu. Pozwala to na znaczną redukcję tła, szczególnie przy niskich energiach promieniowania rzędu kilkunastu keV. W celu obniżenia tła w spektrometrze, pochodzącego z promieniowania Czerenkowa lub scyntylacji, które powstają w ścianach naczynka pomiarowego oraz w szkłe, z którego zbudowane są fotopowielacze, używany jest układ elektroniczny PAC (z j. ang. Pulse Amplitud Comparison) do porównywania amplitud impulsów z PMT P1 i P2, pochodzących od błysków światła z naczynka pomiarowego. Układ PAC odrzuca impulsy, których różnica napięć jest zbyt wielka, aby impuls mógł pochodzić z ciekłego scyntylatora. Jednocześnie PAC jest parametrem decydującym o odrzuceniu

impulsu w zależności od stosunku impulsu mniejszego do większego. Szczegółowy opis układu oraz parametru PAC można znaleźć w instrukcji PerkinElmer® (2005) lub pracy Sanchez-Cabeza *et al.* (1992).



Ryc. 21: Na zdjęciu widoczne są dwa spektrometry Quantulus 1220™ (lewa strona) oraz dwa spektrometry ICELS (prawa strona).



Ryc. 22: Schematyczny przekrój spektrometru Quantulus 1220™.

Cała komora pomiarowa otoczona jest osłoną aktywną, zbudowaną z ciekłego, mineralnego scyntylatora (rodzaj scyntylatora nie został opisany przez producenta), która pozwala na prawie całkowite wyeliminowanie części tła pochodzącej od promieniowania kosmicznego, przede wszystkim od wysokoenergetycznych mionów. Całość dodatkowo osłonięta jest osłoną ołowianą o grubości 10-20 cm. Pozwala to na dalszą redukcję tła spektrometru.

Do określenia stopnia gaszenia scyntylacji używane jest zewnętrzne źródło promieniowania γ podchodzącego z ^{152}Eu (w starszych wersjach systemu Quantulus 1220™ używany był ^{226}Ra). Źródło promieniowania γ przesuwane jest do naczynka pomiarowego za pomocą pneumatycznego mechanizmu. Współczynnik gaszenia scyntylacji SQP(E) (skrót od „*Standard Quench Parameter (External)*”) w spektrometrze wyznaczany jest jako numer kanału powyżej, którego leży 1% impulsów pochodzących z promieniowania γ .

5.4.2 Kalibracja spektrometru dla próbek benzenu o objętości 2 ml

Kalibracja pierwszego spektrometru Quantulus 1220™ (Quantulus 1), uzyskanego przez Zakład Zastosowań Radioizotopów (ZZR) w ramach programu pomocy technicznej udzielonej polskim placówkom naukowym przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu, została opisana w pracy Pawlyta *et al.* (1998). Kolejny spektrometr tego samego typu (Quantulus 2) został zakupiony w ramach projektów finansowanych przez Unię Europejską, realizowanych w Centrum Doskonałości GADAM (Gliwice Absolute Dating Methods Centre, ZZR). Jego kalibracja została wykonana według tych samych procedur (jak Quantulusa 1), zalecanych przez producenta.

Kalibracja polega na doborze odpowiednich parametrów pracy spektrometru, które zapewnią wysoką stabilność, niskie tło i wysoką wydajność rejestracji scyntylacji.

Dobór optymalnego parametru PAC polega na wyznaczeniu charakterystyki szybkości zliczeń tła oraz standardu w funkcji PAC. Optymalna wartość parametru PAC występuje w minimum funkcji:

$$O(\text{PAC}) = \frac{B(\text{PAC})}{E_r^2(\text{PAC})} \quad 5.7$$

gdzie: B - jest szybkością zliczeń tła,

E_r - względną wydajnością zliczeń.

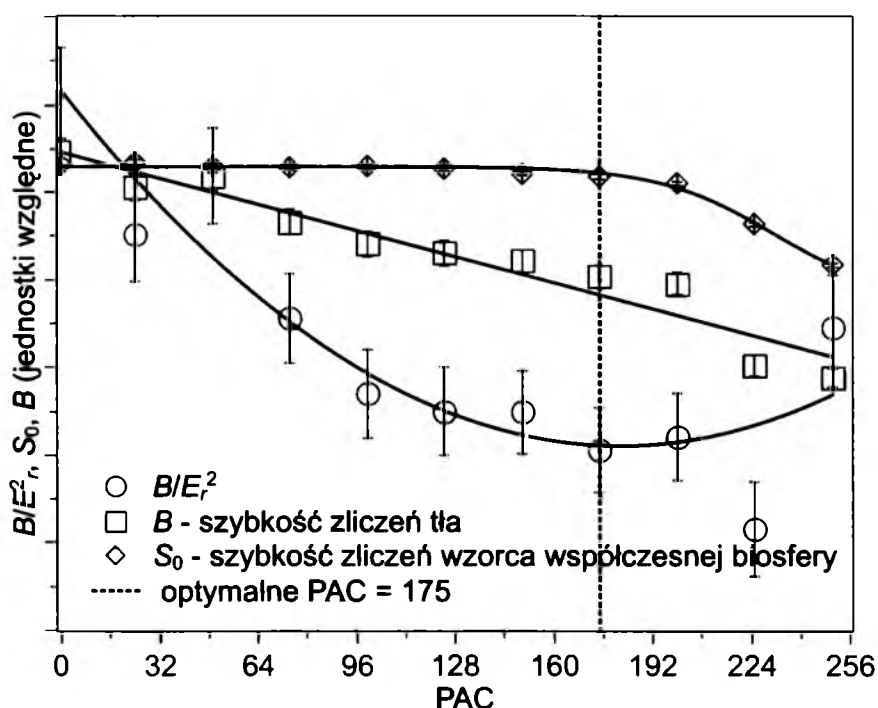
Względna wydajność zliczeń obliczana jest według wzoru:

$$E_r = \frac{S_{0u \max}}{S_{0u}(\text{PAC})} \quad 5.8$$

gdzie: S_{0u} - jest szybkością zliczeń standardu współczesnej biosfery (Stuiver i Polach, 1977),

$S_{0u \max}$ - jest największą obserwowaną szybkością zliczeń, pochodzącą od standardu.

Indeks u wskazuje, że odpowiednie wartości nie zostały unormowane ze względu na efekt gaszenia scyntylacji. Wyniki pomiarów, na podstawie których dokonujemy optymalizacji parametru PAC przedstawione są Ryc. 23.

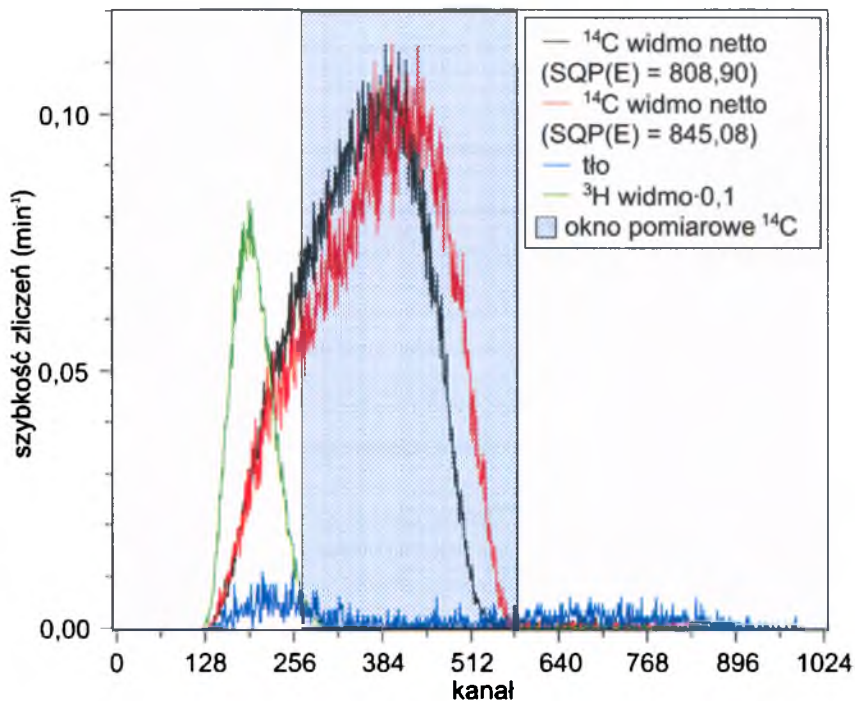


Ryc. 23: Dobór parametru PAC. Minimum funkcji B/E^2 odpowiada wartości PAC = 175.

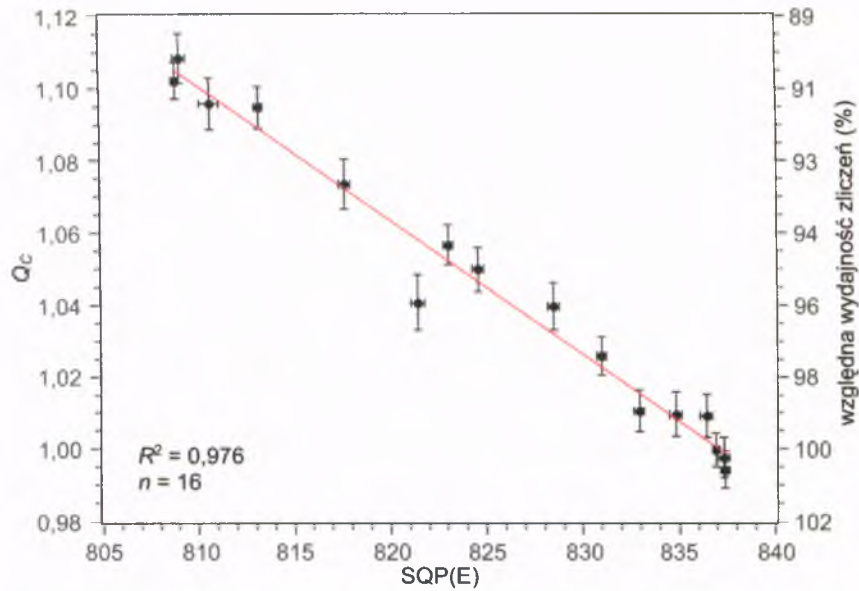
Poprawka na gaszenie scyntylacji

Poprawka na gaszenie scyntylacji ^{14}C wywołane kontrolowanym zanieczyszczeniem próbki benzenu została wykonana przy pomocy wzorca ANU-Sucrose. Przyrządzona próbka benzenu z ANU-Sucrose została dokładnie oczyszczona, a następnie szybkość zliczeń od izotopu ^{14}C była mierzona przez 2 do 3 dni. Po tym czasie dodawana była

niewielka ilość rozcieńczonego benzenem acetonu, która wywoływała sztuczne gaszenie scyntylacji. Przykładowe widma wzorca ^{14}C dla różnych wartości SQP(E) przedstawia Ryc. 24. Ponadto na Ryc. 24 przedstawione są również widma tła oraz ^3H . Względna zmiana wydajności zliczeń (E_r) oraz poprawka na gaszenie scyntylacji (Q_c) w funkcji parametru SQP (patrz 5.4.1) przedstawiona jest na Ryc. 25. Przy pomiarze szybkości zliczeń dowolnej próbki, poprawkę Q_c uwzględnia się jak podano w wzorze 5.4.



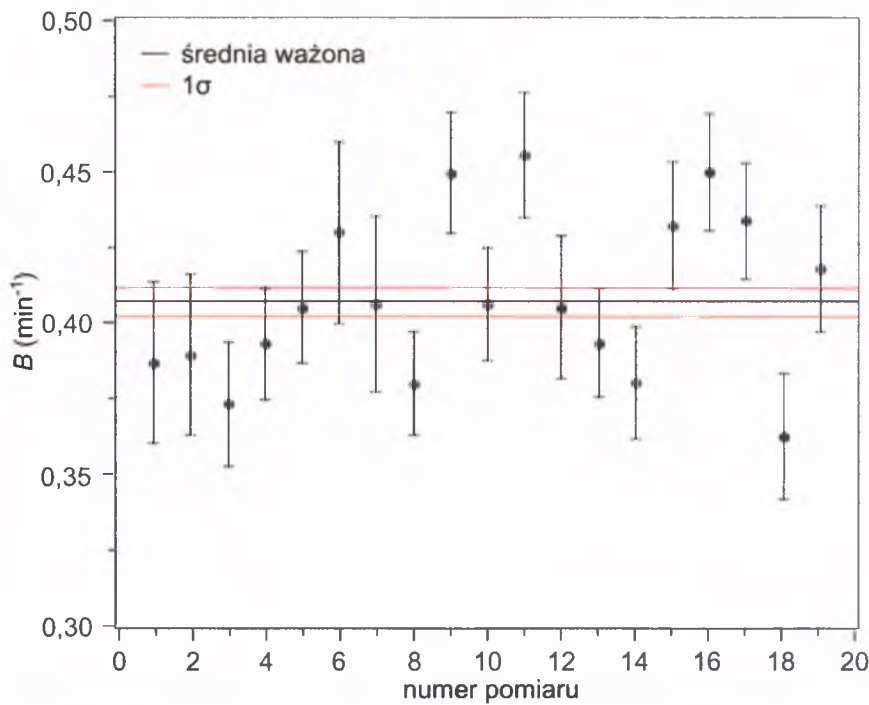
Ryc. 24: Widma ^3H , ^{14}C („gaszone” przy SQP(E) = 808,90 i „niegaszone” przy SQP(E) = 845,08), tła oraz okno pomiarowe ^{14}C .



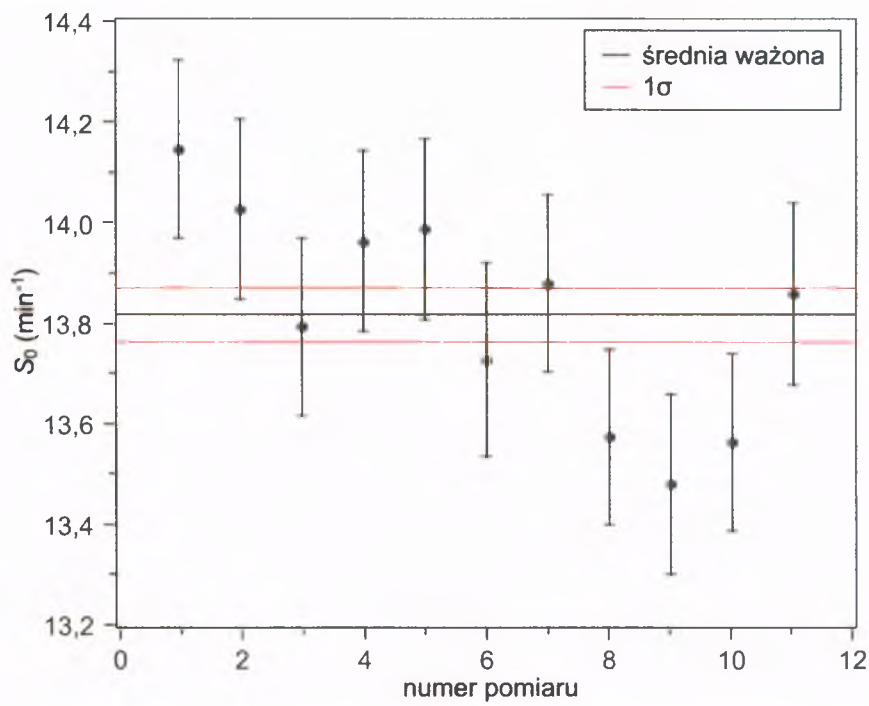
Ryc. 25: Zależność poprawki na gaszenie Q_c i względnej wydajności zliczeń od współczynnika gaszenia scyntylacji $SQP(E)$ (geometria 2 ml C_6H_6).

Ponieważ w pomiarach naturalnych aktywności radiowęglu mamy do czynienia ze skrajnie niskimi wartościami aktywności, ważne jest zachowanie stabilności warunków pracy spektrometru (warunków pomiaru kolejnych szybkości zliczeń tła, wzorców) w ciągu wielu tygodni, a nawet miesięcy. Na Ryc. 26 i Ryc. 27 przedstawione są szybkości zliczeń tła oraz unormowane szybkości zliczeń wzorca aktywności dla rutynowych pomiarów związanych z datowaniem radiowęglowym, wykonanych w przeciągu ośmiu miesięcy.

Można wspomnieć, że spektrometr Quantulus 1220™ również nadaje się do pracy w trybie *balance window*, zostało to zaprezentowane w pracy Tudyka *et al.* (2011).



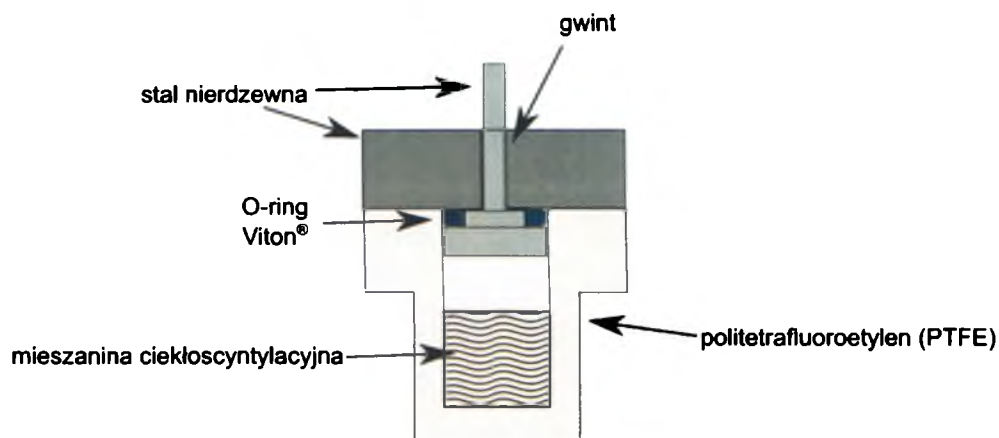
Ryc. 26: Szybkość zliczeń tła spektrometru dla 19, 2-3 dobowych pomiarów tła wykonanych w ciągu ośmiu miesięcy 2009 (geometria 2 ml C_6H_6).



Ryc. 27: Szybkość zliczeń wzorca współczesnej biosfery dla 11, 2-3 dobowych pomiarów w ciągu ośmiu miesięcy 2009 (geometria 2 ml C_6H_6).

5.4.3 Kalibracja spektrometru Quantulus 1220™ dla małych próbek benzenu

W przypadku pomiaru izotopu ^{14}C w małych próbkach o masach 0,1-0,5 g C_6H_6 korzystne jest użycie naczynek pomiarowych, które znacznie obniżą tło oraz ograniczą parowanie benzenu. W tym celu do naczynek z PTFE zaprojektowanych przez Buzinnego i Skripkina (1995) zostało dodane specjalnie zaprojektowane zamknięcie. Zamknięcie z punktu widzenia zastosowania metody ciekłoscyntylacyjnej w badaniach radiowęglowych minimalizuje straty benzenu poprzez parowanie tak, że strata masy próbki nie jest praktycznie mierzalna. W związku z tym nie wpływa ona na zmianę wydajności szybkości zliczeń w stosunkowo długim okresie czasu (nawet jednego tygodnia). Po serii testów materiałów zamknięcie zostało wykonane ze stali nierdzewnej oraz z Vitonu® (Ryc. 28, Ryc. 29). Podobne rozwiązanie zostało zastosowane przez Hogg i Noakes (1992)



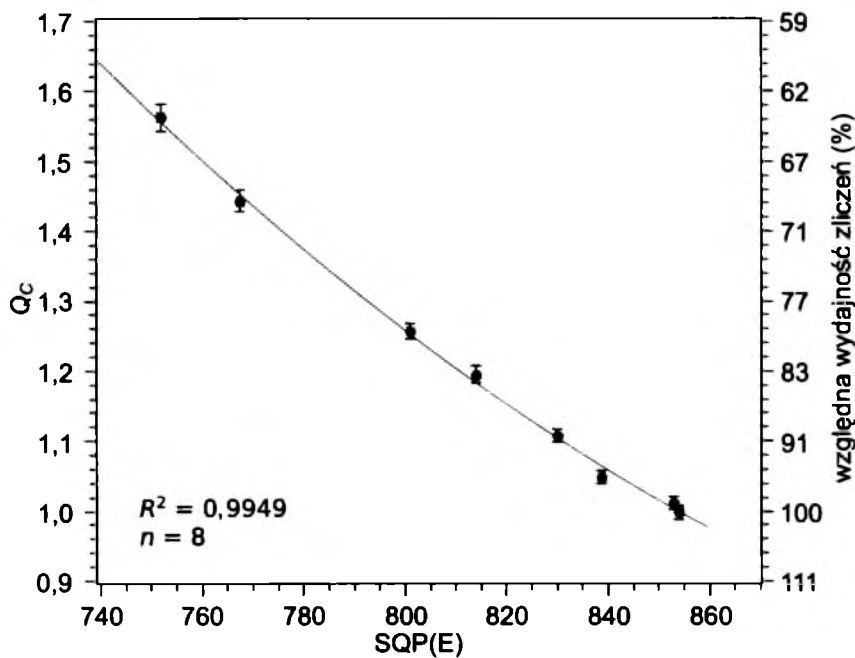
Ryc. 28: Szczelne zamknięcie naczynka PTFE.

Korekta uwzględniająca gaszenie scyntylacji

Ze względu na małą masę próbek, krzywa uwzględniająca korektę na gaszenie została wykonana z wykorzystaniem próbki o podwyższonej aktywności wynoszącej ok. 400 pMC. Umożliwiło to znaczne skrócenie czasu pomiarowego potrzebnego do wyznaczenia krzywej korygującej gaszenie scyntylacji (Ryc. 30).

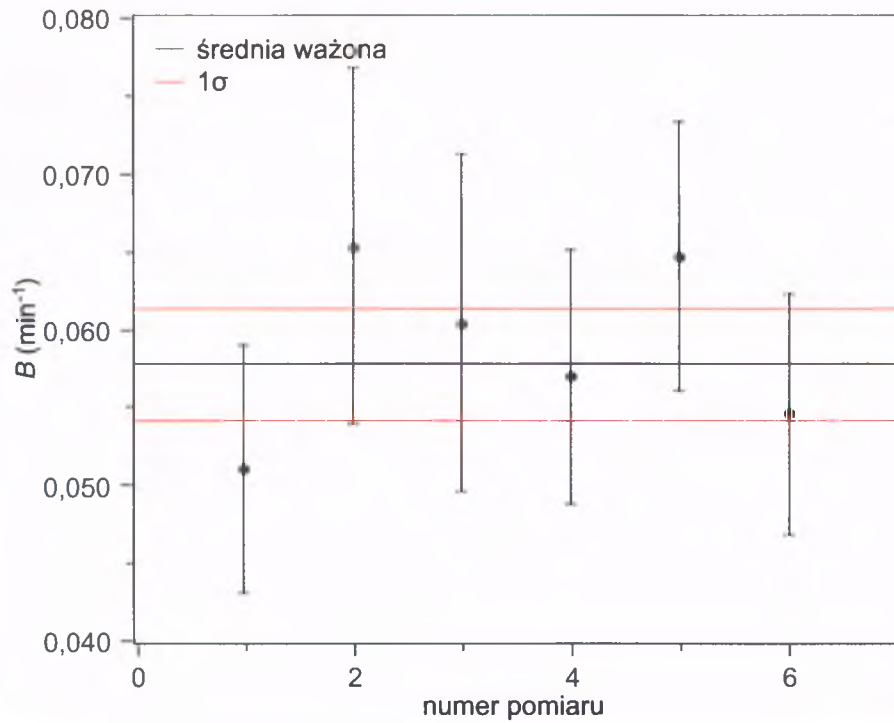


Ryc. 29: Naczynko pomiarowe do pomiaru małych próbek benzenu.

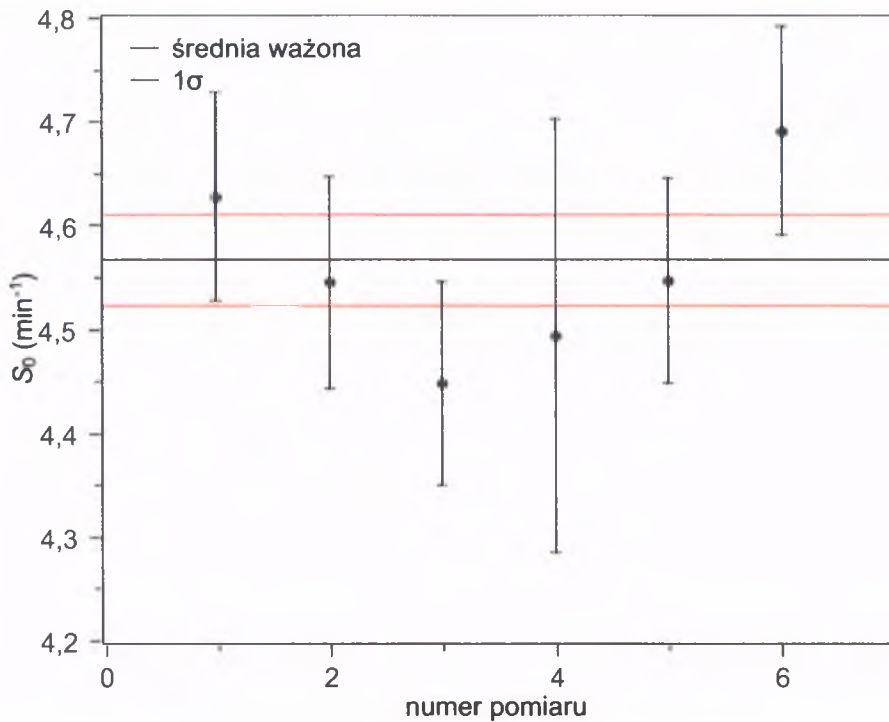


Ryc. 30: Zależność Q_c i względnej wydajności od współczynnika gaszenia scyntytacji $SQP(E)$ dla małych próbek. Linia czerwona przedstawia dopasowanie do wyników wielomianu stopnia drugiego (małe próbki C_6H_6).

Kolejne dwie ryciny (Ryc. 31 oraz Ryc. 32) przedstawiają wyniki pomiarów szybkości zliczeń tła oraz wzorca ANU-sucrose w okresie około ośmiu miesięcy, dla optymalnie dobranych, wszystkich opisanych wyżej parametrów pomiarów.



Ryc. 31: Szybkość zliczeń tła spektrometru dla 6 pomiarów tła trwających ok. tygodnia, wykonanych w ciągu ośmiu miesięcy (małe próbki C_6H_6).



Ryc. 32: Szybkość zliczeń wzorca współczesnej biosfery spektrometru dla 6 2-3 dniowych pomiarów tła wykonanych w ciągu ośmiu miesięcy (małe próbki C_6H_6).

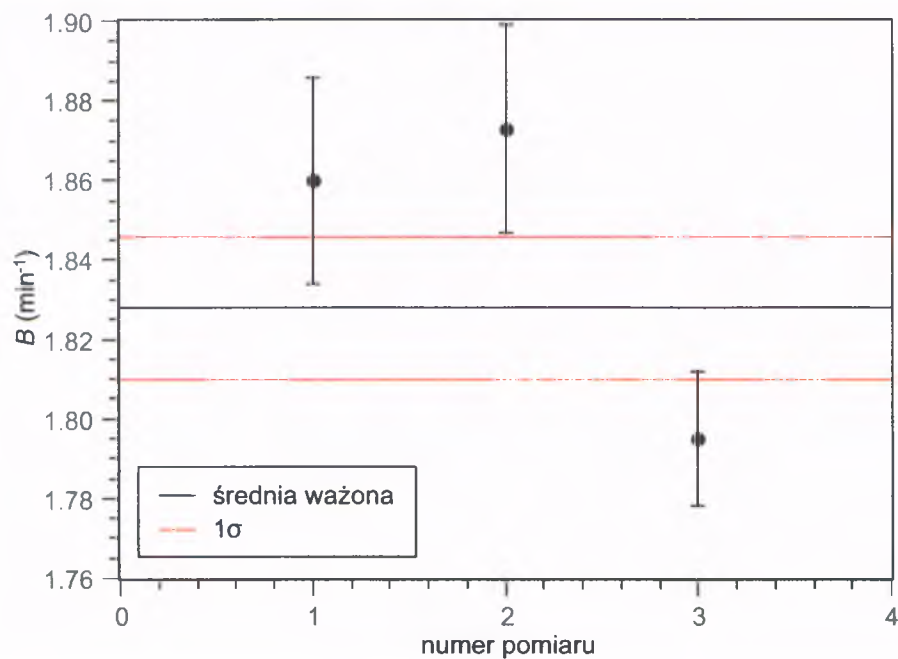
5.4.4 Kalibracja spektrometru Quantulus 1220™ dla małych próbek CO₂

Często w praktyce datowania radiowęglowego oraz pomiarów ¹⁴C w środowisku ograniczona jest ilość materiału dostępnego do badań. Bywają próbki, które zawierają mniej niż 0,5 g czystego węgla. Zdarza się również, że w przypadku próbek zawierających zanieczyszczenia mineralne, przetworzenie próbki na benzen jest bardzo utrudnione.

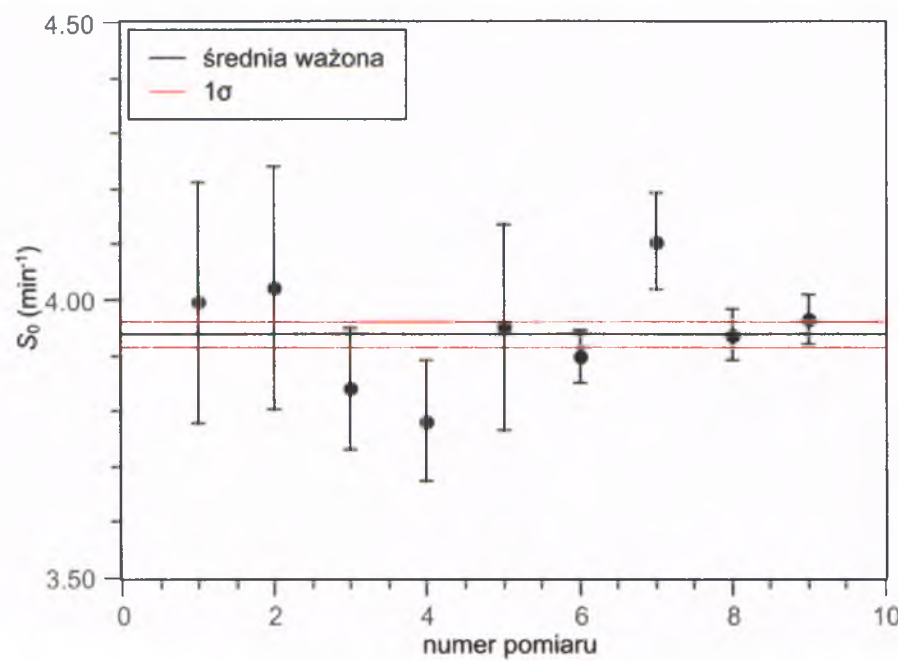
W ciekłym scyntylatorze przygotowanym według metody przedstawionej w rozdziale 4.4.4 gaszenie scyntylacji jest bardzo wysokie w porównaniu z gaszeniem, jakie występuje w ciekłym scyntylatorze sporządzonym z benzenu. W przygotowanych próbkach scyntylatora sporządzonego z CO₂ zaabsorbowanego w Carbo-Sorb® E gaszenie scyntylacji wyrażone w SQP(E) wahało się od 720 do 735. Okno pomiarowe dobrano według idei podanej przez Pearsona (1979) tak, aby pracować w oknie *balance window*. Przesuwanie okna pomiarowego zostało jednak zaniedbane w przypadku pomiarów prezentowanych w tej pracy ze względu na niewystarczającą statystykę zliczeń. Okno pomiarowe przypada na kanały od 200 do 370.

W przypadku niektórych ciekłych scyntylatorów, w których zaabsorbowano znacznie mniej niż 2 g CO₂, po pewnym czasie (powyżej paru tygodni) zaobserwowano zmianę koloru mieszaniny na żółtą oraz zmniejszenie SQP(E) do 680.

Na Ryc. 33 oraz Ryc. 34 przedstawione są wyniki pomiarów szybkości zliczeń tła oraz wzorca ANU-sucrose. W przypadku zarówno tła, jak i standardu, widoczna jest dobra powtarzalność wyników, wskazująca na stabilność warunków pracy spektrometru.



Ryc. 33: Szybkość zliczeń tła spektrometru Quantulus 2 (absorpcja CO_2 w roztworze Carbo-Sorb[®] E).



Ryc. 34: Szybkość zliczeń wzorca współczesnej biosfery. Spektrometr Quantulus 2 (absorpcja CO_2 w roztworze Carbo-Sorb[®] E).

5.5 Porównanie własności stanowisk Quantulus 1220™ i ICELS

5.5.1 Niepewności pomiarowe

W datowaniu radiowęglowym wykorzystującym metodę ciekłoscyntylacyjną istnieje szereg czynników, które mogą zaburzyć wynik pomiaru. G. W. Pearson (1979) stwierdził: *“Those involved in radiocarbon dating should be alert to the various possible sources of error and recognize that the precision quoted on a date may be quite unrealistic if the error sources have not been investigated in detail”*, co w tłumaczeniu na język polski oznacza “Osoby wykonujące datowanie radiowęglowe powinny być świadome liczby źródeł niepewności. Niepewności mogą być niewiarygodne, jeśli ich źródła nie zostały zbadane dokładnie”. Na niepewność wyniku datowania ma wpływ szereg czynników (patrz np. Pearson 1979; Scott *et al.*, 2007) takich jak: statystyka rozpadów promieniotwórczych, masa próbki, powtarzalność związana np. z masą naczynek, ich własnościami optycznymi, stabilnością parametrów pracy spektrometru, czy poziomem tła.

Poza wymienionymi czynnikami mającymi wpływ na wynik datowania radiowęglowego w laboratorium istnieje również wiele innych zewnętrznych czynników, które mogą mieć wpływ na wynik pomiaru wieku badanej próbki. Do nich zaliczyć można warunki środowiskowe, w których przebywał datowany materiał próbki, a więc naturalne przemieszanie materiału, niejednorodność źródeł pochodzenia węgla w materiale. Nie bez znaczenia jest również niepewność krzywej kalibracyjnej. Wynikające stąd błędy datowania, nie zawsze można określić liczbowo.

Niepewności wielkości S , S_0 oraz $F^{14}C$ w metodzie radiowęglowej, podobnie jak i we wszystkich pomiarach złożonych oblicza się standardową metodą propagacji niepewności (Taylor i Kuyatt, 1994).

Niepewność wieku radiowęglowego wyznacza się według wzoru:

$$u(T) = 8033 \sqrt{\left(\frac{u(S)}{S}\right)^2 + \left(\frac{u(S_0)}{S_0}\right)^2} \quad 5.9$$

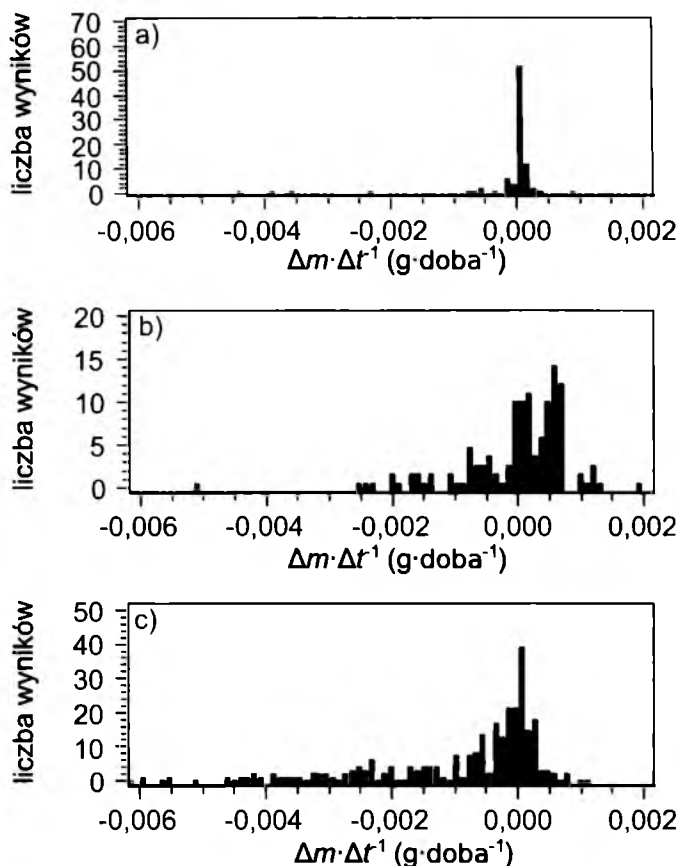
Czasami uwzględnienia się niesymetryczny charakter niepewności, obliczany według następującej zależności:

$$\pm \Delta(T) = -8033 \ln(F^{14}C \mu u(F^{14}C)) + 8033 \ln(F^{14}C) \quad 5.10$$

gdzie: $u(F^{14}C)$ - niepewność wielkości $F^{14}C$ (porównaj wzór 5.5), na którą składają się niepewności wyznaczania szybkości zliczeń, wyznaczania masy próbki, niepewność korekty na gaszenie scyntylacji oraz niepewność wyznaczania wielkości frakcjonowania izotopowego (Stuiver i Polach, 1977).

5.5.2 Parowanie mieszaniny ciekłego scyntylatora

W przypadku pomiarów ciekłych scyntylatorów opartych na benzenie istotną rolę w trakcie pomiarów może odgrywać parowanie benzenu. W wyniku parowania benzenu zmienia się szereg czynników takich, jak stosunek benzenu do butylu-PBD czy geometria pomiaru. Ryc. 35 przedstawia histogramy szybkości zmian mas ciekłych scyntylatorów spowodowane głównie odparowaniem próbki dla trzech różnych warunków pomiarowych, które mają wpływ na szybkość parowania. Ryc. 35a przedstawia parowanie benzenu, które jest znacznie ograniczone dzięki o-ringowi wykonanemu z Vitonu® oraz specjalnej zakrętce naczynka teflonowego PTFE. Możliwe jest wykonywanie długich pomiarów, które są konieczne w przypadku małych próbek. Straty masy próbki wskutek parowania są niemierzalnie małe. Widoczne jest to w bardzo wąskim kształcie histogramu rozkładu szybkości strat mas próbek. Szybkość parowania w przypadku komercyjnych naczynek „Pico Glass Vial™” może wyraźnie wpływać na masę mierzonej próbki, na co wskazują rozmycie kształtu obydwu histogramów rozkładów, zarówno w przypadku spektrometrów Quantulus 1220™ (Ryc. 35b), jak i ICELS (Ryc. 35c). W przypadku ciekłego scyntylatora sporządzonego z zaabsorbowanego CO₂, ubytek węgla na skutek parowania podczas pomiaru w spektrometrze ma nieistotny wpływ.



Ryc. 35: a) Parowanie benzenu jest znacznie ograniczone dzięki o-ringowi wykonanemu z Vitonu[®] oraz specjalnej zakrętce naczynka teflonowego PTFE. Umożliwia to wykonywanie długich pomiarów, które są konieczne w przypadku małych próbek. b) Szybkość parowania z komercyjnie dostępnych naczynek „Pico Glass VialTM” rozprowadzanych przez firmę PerkinElmer w przypadku pomiarów wykonywanych za pomocą spektrometru Quantulus 1220TM. c) Szybkość parowania z naczynek „Pico Glass VialTM” w przypadku pomiarów za pomocą spektrometrów ICELS. Wyniki zostały otrzymane w obecnej pracy.

5.5.3 Spektrometr ICELS

W przypadku spektrometru ICELS do źródeł, które mogą zaburzyć ostateczny wynik pomiaru szybkości zliczeń pochodzących od izotopu ^{14}C należy zaliczyć składową twardą promieniowania kosmicznego (Theodórsson i Gudjónsson, 2008), która zmienia się w czasie. Kolejnym czynnikiem, który może zaburzać ostateczny wynik jest transmisja światła przez dno naczynek. Naczynka Pico Glass VialTM, wykorzystywane w obecnej pracy, nie zostały zaprojektowane do ustawiania ich bezpośrednio na fotopowielaczu.

Pomimo to, są to jedne z najbardziej odpowiednich naczynek przeznaczonych do tego typu badań.

5.5.4 Spektrometr Quantulus 1220™

Quantulus 1220™ ze względu na bardzo dobrą konstrukcję jest jednym z najbardziej stabilnych instrumentów pomiarowych w technice ciekłoscyntylacyjnej. Należy jednak wspomnieć, że ze względu na skomplikowaną budowę częstym awariom mogą ulegać mechanizm podający próbki oraz połączenia lutowane.

W przypadku metody absorpcji CO₂ na zaburzenie wyniku pomiaru ma wpływ masa zaabsorbowanego CO₂. Wielkość ta jest trudna do dokładnego określenia. Jest to spowodowane z jednej strony egzotermicznym charakterem reakcji, który przy zbyt szybkiej absorpcji powoduje parowanie ze względu na wysoką temperaturę. Z drugiej strony, ze względu na warunki początkowe absorpcji, zbyt wolne wprowadzanie CO₂ powoduje ubytek Carbo-Sorb® E na skutek niskiego ciśnienia.

Zasięg metody radiowęglowej

Do porównania zasięgu datowania wyrażonego w latach ¹⁴C BP różnych stanowisk pomiarowych w metodzie radiowęglowej często używana jest wielkość (za Pazdur *et al.*, 1999):

$$T_{\max} = 8033 \ln(0,3546 FOM \sqrt{t}) \quad 5.11$$

gdzie: t - jest czasem pomiaru.

FOM (z j. ang. *Factor Of Merit*) wielkość związana z zasięgiem datowania, obliczana jest według zależności:

$$FOM = \frac{S_0}{\sqrt{B}} \quad 5.12$$

gdzie: S_0 - szybkość zliczeń wzorca współczesnej biosfery,

B - szybkość zliczeń tła.

Zasięg metody ograniczony jest nie tylko przez możliwości detekcji, ale również przez zasięg czasowy krzywej kalibracyjnej i inne czynniki poza laboratoryjne. Istotną rolę w datowaniu próbek starszych niż 30000 lat BP odgrywa między innymi rodzaj materiału oraz metodyka przygotowania do badań próbki tła (Hogg, 2004).

Niektóre laboratoria (Hogg *et al.*, 2007) są w stanie wykonywać datowanie próbek starszych niż 50000 lat ^{14}C BP. W tym celu, między innymi, stosuje się specjalnie zmodyfikowane naczynka pomiarowe, odpowiednio dobrany materiał służący jako tło, skrupulatne oczyszczanie linii, w których produkowany jest benzen itp..

6 Porównanie wyników pomiaru ^{14}C z wykorzystaniem różnych stanowisk spektrometrycznych

W obecnej pracy doktorskiej zostały uruchomione dla potrzeb datowania radiowęglowego dwa nowe stanowiska spektrometrów ICELS (patrz rozdział 5.3), w których ciekły scyntylator zawiera benzen pochodzący z próbek przeznaczonych do datowania. Przygotowano również stanowisko służące do absorpcji CO_2 otrzymanego z próbek przeznaczonych do badań radiowęglowych, w odczynniku Carbo-Sorb[®] E (patrz rozdział 4.4.4). Pomiar radioaktywności ^{14}C jest w tym przypadku, ze względu na między innymi na małą masę węgla i wysokie „gaszenie”, wykonywany za pomocą spektrometru Quantulus 1220TM.

Porównanie własności stanowisk pomiarowych zawiera Tabela 5. W tabeli tej podane są podstawowe własności (rodzaj naczynka, matryca, masa węgla, B , S_0 , FOM).

W celu sprawdzenia poprawności wyników badań radiowęglowych uzyskanych za pomocą powyższych stanowisk, wykonano serię datowania próbek o znanym wieku, pochodzących z międzynarodowych programów interkalibracyjnych FIRI i VIRI (Scott, 2003;2009 odpowiednio). Tabela 6 zawiera wyniki tych porównań. Wyniki zostały podane za pracami Pazdur *et al.* (2003), Tudyka i Pazdur (2010), Tudyka *et al.* (2010). Część tabeli zawiera wyniki uzupełnione nie publikowane wcześniej. Ponadto wykonano datowanie próbek torfu ze stanowiska Żyglin (patrz rozdział 7.2), stosując różne ciekłe scyntylatory i różne spektrometry opisane w obecnej pracy. Wartości ustalone (patrz Tabela 6) są wynikami odpowiednio uśrednionymi na podstawie wielu pomiarów wykonanych w laboratoriach radiowęglowych rozproszonych na całym świecie. Niepewności laboratoryjne pomiarowe wieku (Tabela 6) wynikają między innymi z czasu pomiaru radioaktywności ^{14}C , który zwykle w praktyce radiowęglowej waha się od 2 do 7 dni, w zależności od wieku próbki, jej masy czy użytego detektora.

Tabela 5: Porównanie wyników własności stanowisk ciekłoscyntylacyjnych.

	Quantulus 1220™	Quantulus 1220™	Quantulus 1220™	ICELS
Oznaczenie laboratoryjne	Quantulus 2	Quantulus 1	Quantulus 2	ICELS 1
Objętość ciekłego scyntylatora (ml)	2	0,57	22	2
Naczynko	Pico Glass Vial™	PTFE z zamknięciem ze stali nierdzewnej	High Performance Glass Vial™	Pico Glass Vial™
Matryca	C_6H_6	C_6H_6	Carbo-Sorb® E z CO_2	C_6H_6
Masa węgla (g)	1,62	0,46	0,55	1,62
S_0 (min^{-1})	13,817(54)	4,567(43)	3,939(23)	13,600(23)
B (min^{-1})	0,4119(47)	0,0578(36)	1,828(18)	2,0325(81)
Wydajność	63%	73%	53%	62%
FOM ($\text{min}^{-1/2}$)	21,5	19,0	2,91	9,54
T_{max}^* (lat ^{14}C BP)	48300	47300	32300	41800

* - dla czasu pomiaru wynoszącego 48 godz.

Tabela 6: Porównanie wyników datowania za pomocą dostępnych metod stosowanych w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej. Pozycje oznaczone przez * nie były dotąd publikowane.

Nazwa próbki	VIRI B	VIRI C	VIRI D	FIRI B	FIRI C	FIRI F	FIRI I	FIRI J
Wielkość mierzona	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	$F^{14}\text{C}$	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	T_{C-14} (^{14}C lat BP)	$F^{14}\text{C}$
Wartość ustalona	2820 ± 4	$1,1070 \pm 0,0004$	2836 ± 4	48000-46700 (przedział ufności 95%)	$18176,0 \pm 10,5$	4508 ± 3	4485 ± 3	$1,1069 \pm 0,0004$
ICELS 1	2860 ± 95	$1,1052 \pm 0,0094$	2850 ± 95	> 40000 *	18400 ± 200	-	4600 ± 130	$1,082 \pm 0,008$ *
ICELS 2	2760 ± 70	$1,1137 \pm 0,0056$	2865 ± 50	-	18340 ± 200 *	-	4780 ± 120	-
Quantulus 1	2760 ± 65	$1,0438 \pm 0,0058$	2780 ± 60	> 42000	18150 ± 190	4280 ± 80	4760 ± 135	$1,138 \pm 0,016$
Quantulus 2	2825 ± 65	$1,0715 \pm 0,0058$	2895 ± 65	-	17740 ± 190	4495 ± 115	4200 ± 160	$1,083 \pm 0,015$

7 Rekonstrukcja historii osadnictwa i działalności człowieka w świetle badań izotopowych i geochemicznych

7.1 Opis stanowiska osadów torfowych Żyglin 3 do badań izotopowych i geochemicznych

Badania zostały wykonywane z wykorzystaniem stanowiska torfu w Miasteczku Śląskim (N 50°28'56,20'', E 18°59'12,19'', 249 m n.p.m.). Pokłady torfu znajdujące się w rejonie Miasteczka Śląskiego rozciągają się na powierzchni około 20 000 m². Obecnie torf, w miejscu poboru próbek, przykryty jest 20 cm warstwą piasku. Rdzeń do badań został pobrany w pobliżu nieczynnego już rowu melioracyjnego, po odgarnięciu warstwy, w której materiał mógł ulec wymieszaniu na skutek, np. kopania rowu (Ryc. 36).

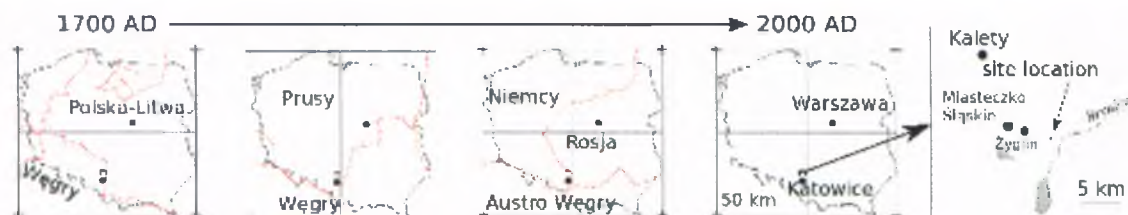


Ryc. 36: Odślonięty profil torfowy, z którego został pobrany rdzeń do badań izotopowych i geochemicznych.

W ostatnim okresie torfowisko zostało naruszone najmniej dwukrotnie przez człowieka. Pierwszy raz w okresie pomiędzy I a II Wojną Światową, następnie około roku

1980. Obszar badany należy do zlewni rzeki Brynicy.

Stanowisko zlokalizowane jest w miejscu dawnych historycznych granic (Ryc. 37), co w przeszłości powodowało, iż teren ten był terenem spornym. Z tego powodu też duża część zabytków archeologicznych została zniszczona lub wywieziona w inne miejsce.



Ryc. 37: Lokalizacja stanowiska pomiarowego oraz granice państw.

Według obecnego stanu wiedzy (np. Ullrich *et al.*, 1999; Chróst *et al.*, 2007;2008) pierwszy przemysł pojawił się tu dopiero w IX-XI wieku. Szacuje się, że w XVI wieku na terenie w okolicach obecnych Tarnowskich Gór istniało około 20 000 szybów górniczych (Drabina, 2000). W tym okresie Polska była liczącym się ośrodkiem metalurgicznym. W XVIII wieku przemysł stracił na znaczeniu, następnie w XIX wieku ponownie się rozwinął (Ciszewski i Malik, 2004). Największa produkcja cynku i ołowiu miała miejsce w latach 1970-1985. Poczynając od 1985 roku kopalnie były zamykane.

W wyniku prac badawczych wykonywanych przez firmę Ekopomiar oraz Zakład Zastosowań Radioizotopów Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej odkryto duże nagromadzenie węgielków drzewnych oraz ołowiu i miedzi w badanym torfie. Węgielki drzewne systematycznie występowały na całym obszarze torfowiska. Wstępne badania przeprowadzone na warstwach głębszych niż w pracach Chrósta *et al.*, (2007;2008) sugerują, że pierwsze hutnictwo i osadnictwo rozpoczęło się znacznie wcześniej niż w IX wieku.

7.2 Datowanie radiowęglowe osadów z profilu Żyglin 3

Datowanie rdzenia torfu oznaczonego jako „Żyglin 3” zostało wykonane metodami przedstawionymi w poprzednich rozdziałach (patrz 4.4 oraz 5). Próbkę o miąższości od 1 do 2,5 cm zostały pobrane z różnych głębokości. W przyjętej konwencji za głębokość 0 cm przyjęto poziom ściółki leśnej.

Tabela 7: Wyniki datowania radiowęglowego wykonane dla rdzenia osadów Żyglin 3. Wiek T_{C-14}^* oznacza wartość taką samą, jak w kolumnie poprzedniej, w przypadku pojedynczego datowania próbki, lub średnią ważoną w przypadku większej liczby dat. Głębokość w cm oznacza położenie próbki w profilu osadu, w umownej skali głębokości.

Głębokość (cm)	Spektrometr	Kod lab.	T_{C-14} (lat ^{14}C BP)	T_{C-14}^* (lat ^{14}C BP)
Wyniki otrzymane z próbek przetworzonych na benzen				
20-21	Quantulus 2	GdS-759	1410 ± 55	1410 ± 55
22-23	ICELS 2	GdC-244	1270 ± 130	1545 ± 30
28-29	ICELS 2	GdC-564	1565 ± 50	1590 ± 25
	ICELS 1	GdC-565	1560 ± 40	
	Quantulus 2	GdS-848	1660 ± 50	
29-30	ICELS 2	GdC-566	2030 ± 50	2020 ± 35
	ICELS 1	GdC-563	2045 ± 70	
	Quantulus 2	GdS-849	1990 ± 65	
31-32	ICELS 2	GdC-418	1795 ± 75	1800 ± 35
	ICES 1	GdC-419	1755 ± 70	
	Quantulus 2	GdS-850	1830 ± 55	
34-35	ICELS 2	GdC-556	2230 ± 200	2250 ± 95
	ICELS 1	GdC-557	2310 ± 160	
	Quantulus 2	GdS-859	2210 ± 150	
40-41	ICELS 2	GdC-560	2720 ± 40	2765 ± 25
	ICELS 1	GdC-561	2715 ± 50	
	Quantulus 2	GdS-858	2915 ± 55	
42-43	ICELS 2	GdC-572	2870 ± 55	2865 ± 30
	ICELS 1	GdC-569	2770 ± 70	
	Quantulus 2	GdS-834	2910 ± 50	
44-45	Quantulus 2	GdS-851	3315 ± 50	3315 ± 50
50-51	Quantulus 2	GdS-830	3695 ± 50	3695 ± 50
57-58	ICELS 2	GdC-420	3780 ± 50	3850 ± 30
	ICELS 1	GdC-417	3960 ± 70	
	Quantulus 2	GdS-835	3865 ± 50	
63-64	ICELS 2	GdC-412	4400 ± 100	4470 ± 40

Głębokość (cm)	Spektrometr	Kod lab.	T_{C-14} (lat ^{14}C BP)	T_{C-14}^* (lat ^{14}C BP)
	ICELS 1	GdC-409	4500 ± 55	
	Quantulus 2	GdS-763	4445 ± 90	
64-65	ICELS 2	GdC-410	4590 ± 50	4535 ± 35
	ICELS 1	GdC-411	4550 ± 110	
	Quantulus 2	GdS-760	4435 ± 65	
73-74	Quantulus 2	GdS-873	6945 ± 70	6945 ± 70
79-80	ICELS 2	GdC-570	8130 ± 70	8235 ± 50
	ICELS 1	GdC-237	8300 ± 130	
	Quantulus 2	GdS-874	8340 ± 75	
82-83	Quantulus 2	GdS-884	9265 ± 70	9265 ± 70
85-86	ICELS 1	GdC-243	9120 ± 80	9220 ± 55
	Quantulus 2	GdS-875	9320 ± 80	
89-90	ICLES 1	GdC-562	9460 ± 110	9590 ± 60
	ICLES 1	GdC-559	9570 ± 100	
	Quantulus 2	GdS-876	9740 ± 110	
92,5-95	ICELS 2	GdC-430	9600 ± 200	9940 ± 75
	ICELS 1	GdC-431	9950 ± 100	
	Quantulus 2	GdS-1054	10090 ± 140	
100-102,5	ICELS 2	GdC-432	9740 ± 65	9775 ± 50
	ICELS 1	GdC-429	9890 ± 120	
	Quantulus 2	GdS-1055	9786 ± 110	
110-112,5	ICELS 2	GdC-478	10099 ± 100	10065 ± 50
	ICELS 1	GdC-479	10110 ± 95	
	Quantulus 2	GdS-1056	9950 ± 120	
115-117,5	ICELS 2	GdC-558	10525 ± 55	10475 ± 50
	ICLES 1	GdC-555	10710 ± 190	
	Quantulus 2	GdS-1057	10210 ± 110	
120-122,5	ICELS 2	GdC-580	10640 ± 65	10640 ± 50
	ICELS 1	GdC-477	10620 ± 100	
	Quantulus 2	GdS-1058	10660 ± 110	
125-127,5	Quantulus 2	GdS-896	10880 ± 100†	10880 ± 100

Głębokość (cm)	Spektrometr	Kod lab.	T_{C-14} (lat ^{14}C BP)	T_{C-14}^* (lat ^{14}C BP)
Wyniki otrzymane metodą absorbcji CO ₂				
23-24	Quantulus 2	A-21	1580 ± 120	1580 ± 120
52-53	Quantulus 2	A-26	3340 ± 260	3340 ± 260
71-72	Quantulus 2	A-24	5260 ± 230	5260 ± 230
135-137,5	Quantulus 2	A-29	9470 ± 330	9470 ± 330
137,5-140	Quantulus 2	A-23	10500 ± 240	10500 ± 240

† - podany wiek radiowęglowy próbki różni się o 1160 lat ^{14}C od wieku podanego w publikacji Tudyka i Pazdur (2010). Tak duży rozrzut wartości spowodowany został, trudnym do zauważenia w trakcie wcześniejszego pomiaru, uszkodzeniem podajnika próbek w spektrometrze Quantulus 2.

Na Ryc. 38 przedstawione jest porównanie dat radiowęglowych otrzymanych za pomocą spektrometrów ICELS 1, ICELS 2 oraz Quantulus 2. Jako wielkość do porównań przyjęto odchylenie pojedynczego pomiaru od wartości średniej ważonej podzielone przez wartość niepewności, tj. wielkość SD obliczoną na podstawie następującej zależności:

$$SD = \frac{T_{WM} - T_i}{\sqrt{u^2(T_{WM}) + u^2(T_i)}}$$

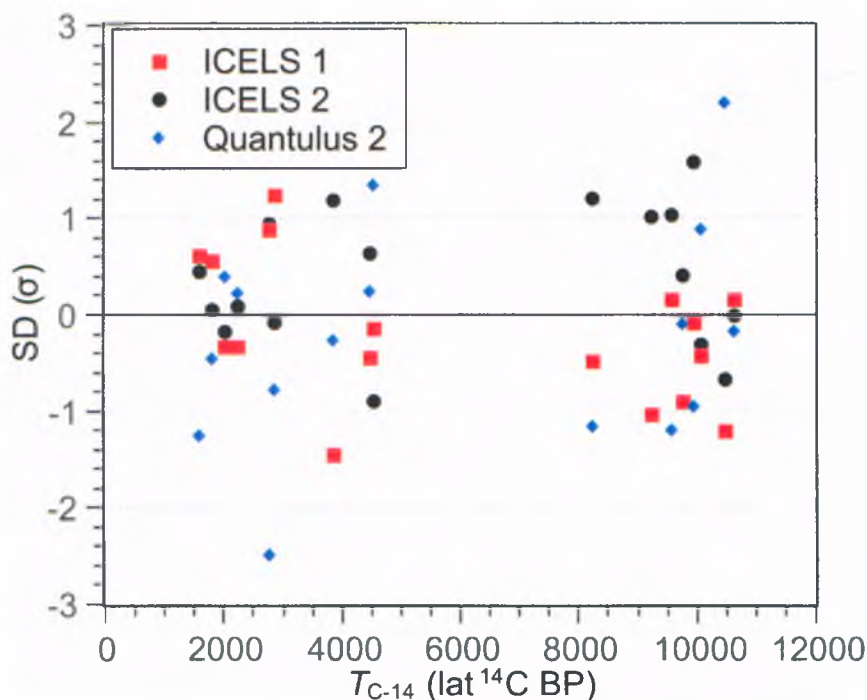
7.1

gdzie: T_{WM} - średnia ważona wieku radiowęglowego, wyznaczona na podstawie wyników otrzymanych z trzech spektrometrów,

T_i - wynik pojedynczego pomiaru wieku radiowęglowego,

$u(T_{WM})$ oraz $u(T_i)$ są niepewnościami odpowiednich wielkości.

Jak łatwo można zauważyć wyniki otrzymane na spektrometrach ICLES 1, ICELS 2, Quantulus 2 są zgodne ze sobą, tzn. wartości SD mieszczą się praktycznie w przedziale (-2, +2).



Ryc. 38: Rozrzut wartości parametru SD dla dat radiowęglowych torfów ze stanowiska Żyglin 3, uzyskanych za pomocą 3 różnych spektrometrów .

Niezależnie wykonano test χ^2 w celu sprawdzenia zgodności otrzymanych wyników datowania, bezpośrednio dla dat radiowęglowych. Wartości zmiennej χ^2 zostały obliczone dla próbek, w których wiek wyznaczony był na trzech spektrometrach (16 próbek, patrz Tabela 7). Dla rozważanych spektrometrów ICELS 1, ICELS 2 oraz Quantulus 2 χ^2 osiąga odpowiednio następujące wartości: 8,27; 9,65 oraz 20,0. Dla 15 stopni swobody wartości krytyczne wynoszą: 8,55 dla prawdopodobieństwa równego 0,10, że otrzymany wynik jest niższy oraz 22,3 dla prawdopodobieństwa równego 0,10, że otrzymany wynik jest wyższy od wartości χ^2 . Wartości χ^2 otrzymane dla spektrometrów ICELS 1 oraz ICELS 2 są niższe niż dla spektrometru Quantulus 2. W dużej mierze jest to spowodowane wyższą wartością niepewności części tła spektrometru ICELS, pochodzącej od promieniowania kosmicznego (składowa twarda), za której wielkość odpowiadają zmiany ciśnienia atmosferycznego.

7.3 Model wieku sedymentacji osadów

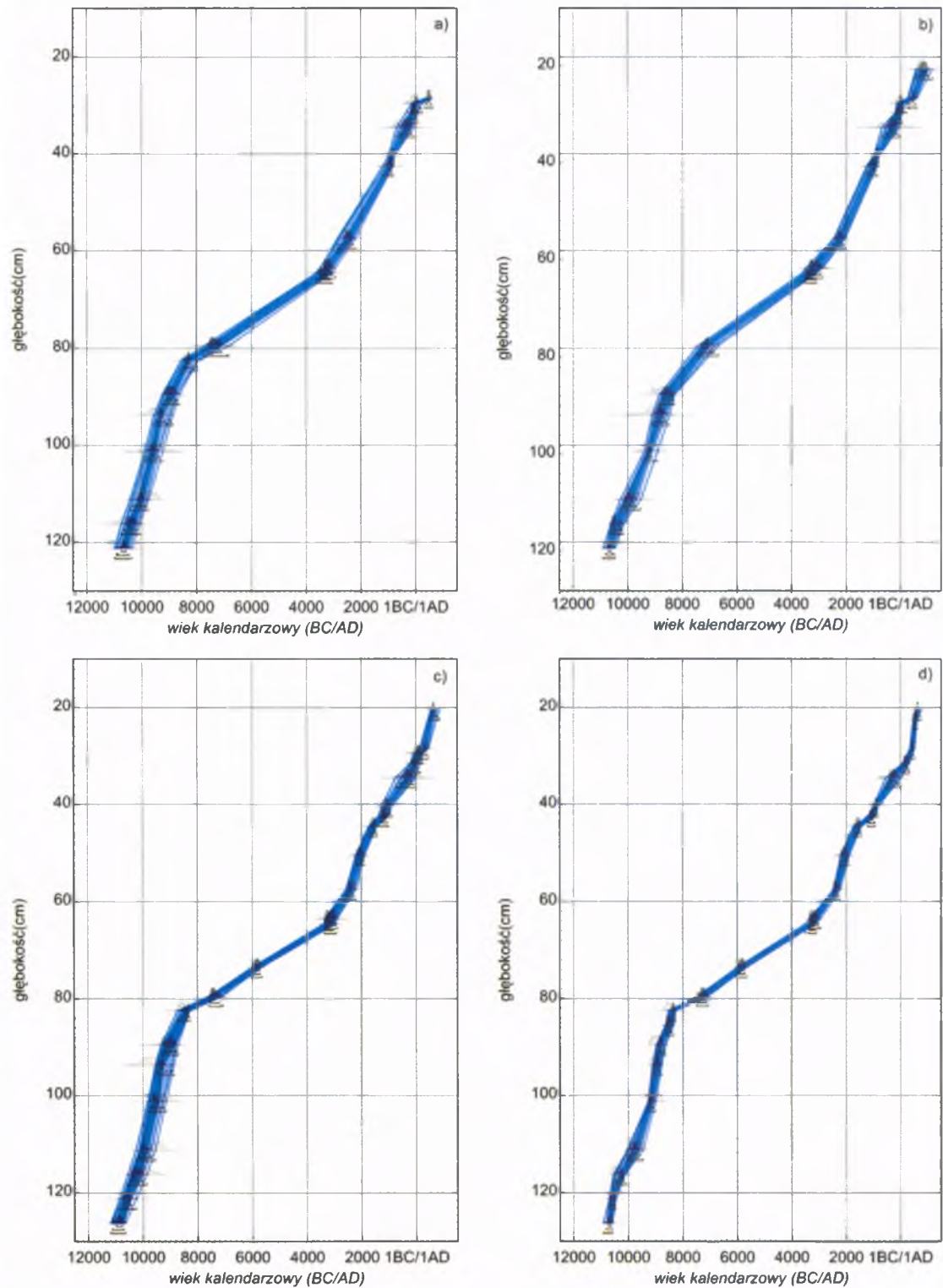
Wszystkie wyniki datowania ^{14}C osadu torfowego ze stanowiska Żyglin 3, uzyskane za pomocą spektrometru Quantulus 2 i dwóch sektrometrów ICELS 1 i ICELS 2 dla próbek przetworzonych do postaci C_6H_6 oraz CO_2 zaabsorbowanego w roztworze Carbo-Sorb[®] E, są przedstawione w Tabeli 7.

W celu interpretacji danych geochemicznych o składzie izotopowym pierwiastków w profilu osadów, w skali czasu, konieczna jest znajomość ciągłej, kalendarzowej skali czasu. Mając do dyspozycji wyniki datowania ^{14}C pojedynczych poziomów w profilu, ciągłą skalę lat kalendarzowych uzyskać można na podstawie konstrukcji odpowiedniego modelu wieku przedstawiającego zależność wieku kalendarzowego dowolnego poziomu od jego głębokości w profilu. Tak konstruowane modele nazywane są również w literaturze przedmiotu modelami wiek – głębokość. Modele te konstruuje się z wykorzystaniem odpowiednich programów komputerowych, według procedur uznawanych w metodzie radiowęglowej jako procedury standardowe.

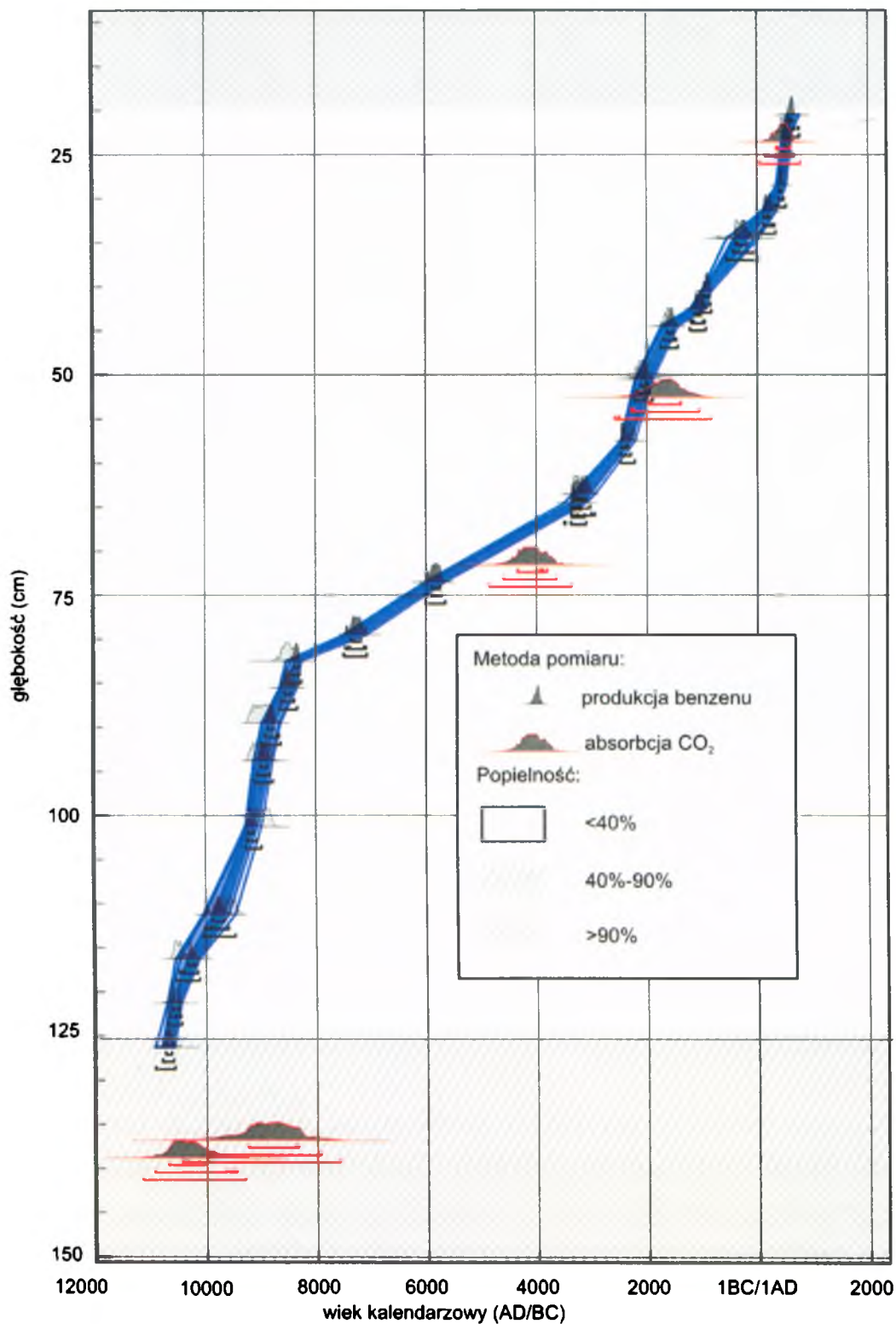
Ryc. 39 przedstawia tzw. modele wieku dla całego profilu osadu, oddzielnie dla każdej metody spektrometrycznej oraz na podstawie wartości średnich ważonych dat ^{14}C uzyskanych ze wszystkich trzech spektrometrów. Do budowy modelu wiek-głębokość został wykorzystany program OxCal v4.1.7 (Bronk Ramsey, 2009). Jest to program służący do kalibracji dat radiowęglowych, umożliwiający również tworzenie modeli wieku kalendarzowego sedymentacji osadów. W obecnej pracy został wykorzystany model stworzony przy pomocy tzw. funkcji P_sequence (Bronk Ramsey, 2008). Model budowany jest przy pomocy metody Monte Carlo, która dopasowuje funkcję gęstości prawdopodobieństwa wieku kalendarzowego w zależności od położenia próbki w profilu. Model zakłada w przybliżeniu stałą szybkość sedymentacji z pewnymi jej odchyleniami. Odchylenia szybkości sedymentacji od średniej wartości opisane są przy pomocy parametru k . Parametr $k = 1 \text{ cm}^{-1}$ został dobrany tak, aby umożliwić liczne zmiany szybkości sedymentacji oraz zaobserwowaną dużą kompresję, jak na profil torfowy. Kompresja ta widoczna jest w otrzymanym w obecnej pracy rozkładzie dat ^{14}C wzdłuż profilu.

Przedstawione na Ryc. 39 modele wiek – głębokość zawierają również informację o niepewności wyznaczania wieku kalendarzowego w postaci rozkładu prawdopodobieństwa wieku kalendarzowego poszczególnych dat. Ponadto kolorami

niebieskimi zaznaczone są szerokości przedziałów, w którym mieszczą się wartości wieku kalendarzowego danego poziomu osadu z prawdopodobieństwami 68,3%, 95,4%, 99,7% odpowiednio. Wyraźnie widoczna jest różna szerokość obszarów, wynikająca z różnych niepewności wyznaczania wieku ^{14}C , za pomocą różnych stanowisk spektrometrycznych. Kształt krzywych jest bardzo podobny. Widoczna jest również trójdzielność szybkości sedymentacji: największa w górnych i dolnych partiach profilu i znacznie mniejsza w części środkowej, odpowiadającej przedziałowi czasu ok. 8000 – 3000 BC (schyłek okresu borealnego, okres atlantycki i przejście z okresu atlantyckiego do subborealnego). Dość oczywista jest najmniejsza szerokość krzywej wiek-głębokość dla modelu, w którym wykorzystane zostały wartości średnich ważonych dat ^{14}C , o znacznie mniejszej niepewności niż niepewności pojedynczych dat (porównanie zgodności wyników, patrz rozdz. 7.2).



Ryc. 39: Modele „wiek-głębokość” dla profilu torfowego Żyglin 3. Modele otrzymane w przypadku datowania ^{14}C za pomocą spektrometru: a) ICELS 1, b) ICELS 2, c) Quantulus 2, d) na podstawie średnich ważonych dat ^{14}C ze wszystkich trzech spektrometrów (Ryc. 40).



Ryc. 40: Model wiek-głębokość dla profilu torfowego Żyglin 3 na podstawie średnich ważonych dat ¹⁴C (ostatnia kolumna Tabela 7). Daty otrzymane w przypadku pomiaru ¹⁴C za pomocą spektrometru Quantulus 2 ze scyntylatorem na bazie CarboSorbu są zaznaczone kolorem czerwonym i nie zostały uwzględnione w modelu wieku ze względu na duże niepewności pomiarowe (por. Tabela 7). Zaznaczony szrafurą przedział głębokości, o podanej na rysunku popielności, wskazuje na niską zawartość materiału organicznego w osadzie.

7.4 Skład izotopów ołowiu jako wskaźnik zanieczyszczeń środowiska

W przyrodzie występują cztery stabilne izotopy ołowiu ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb pochodzą z szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego, uranowo-aktynowego, oraz torowego. Z tego powodu skład izotopów ołowiu w osadzie zależy od źródła jego pochodzenia (Renson *et al.* 2008; De Vleeschouwer *et al.* 2009).

Stosunki izotopów ołowiu wykazują charakter lokalny w zależności od źródła jego pochodzenia. W przypadku osadu torowego Żyglin 3, na skutek wysoko rozwiniętego przemysłu, oczekiwać można wyraźnej zmiany stosunku izotopowego spowodowanego spalaniem węgla kamiennego lub benzyny w ostatnich kilkuset latach. Można również spodziewać się, że skład izotopowy ołowiu związany będzie również z działalnością hutniczą w przeszłości oraz wynikał będzie z jego naturalnego składu w osadzie torfowym (Shotyk *et al.*, 1998).

Pomiary stosunków izotopów ołowiu w obecnej pracy zostały wykonane w *Université Libre de Bruxelles* w laboratorium *Isotopes: Petrology & Environment*, natomiast przygotowanie próbek odbyło się w *University of Liège* w jednostce *U.R. Argiles, Géochimie et Environnement sédimentaire* podczas pobytu autora obecnej pracy na stażu naukowym.

7.4.1 Przygotowanie próbek do badań metodą NP-ICP-MS

Pomiar stosunków izotopów ołowiu powinien być wykonany na materiale próbki, w której jest możliwie mało zanieczyszczeń obcym ołowiem. Zanieczyszczenie ołowiem obcego pochodzenia może mieć np. miejsce w trakcie cięcia rdzenia lub podczas preparatyki chemicznej. Aby uzyskać odpowiednio czysty materiał do badań, rdzeń został pobrany po raz drugi w prawie identycznym miejscu jak rdzeń Żyglin 3 (Ryc. 41) przy pomocy sondy Wardenaara. Rdzeń ten został oznaczony jako Żyglin 3S.

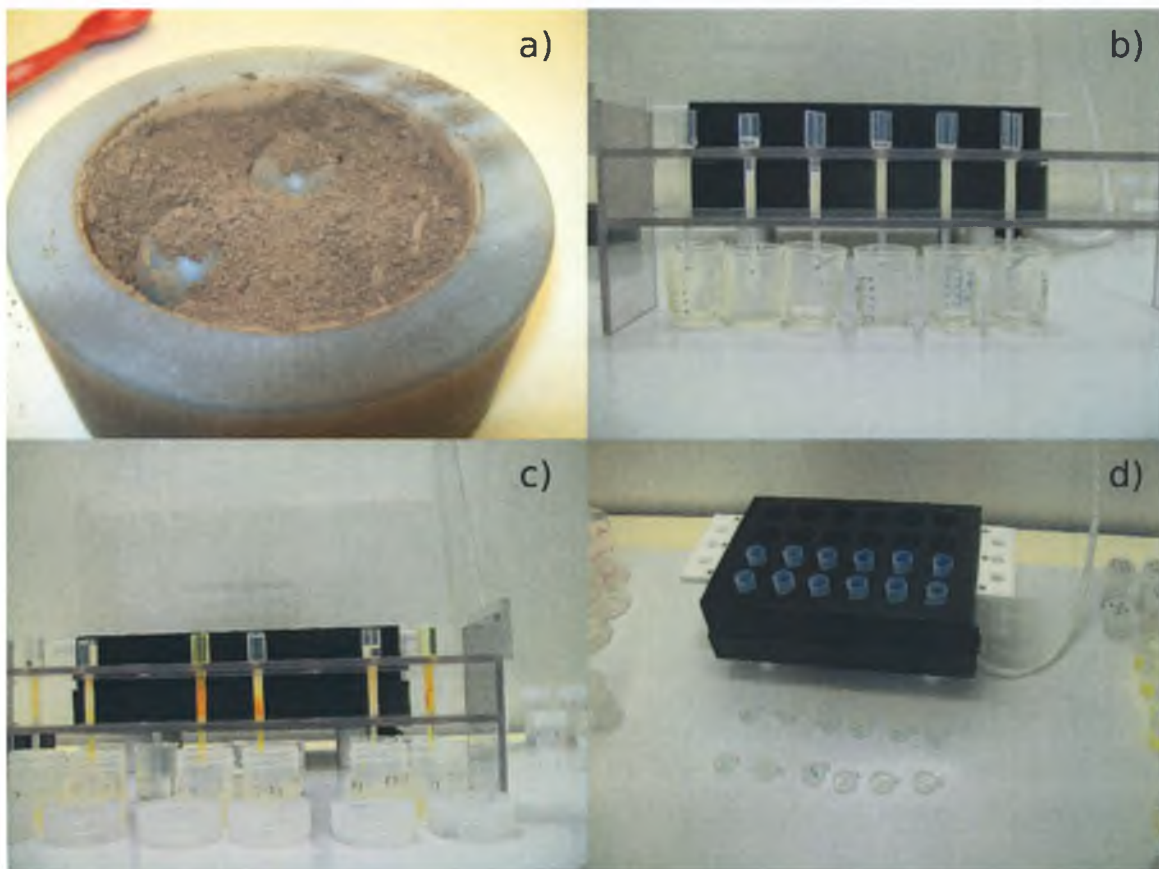


Ryc. 41: Pobór materiału przy pomocy sondy do badania stosunków izotopów ołowiu.

Do pomiarów został wybrany materiał tylko z wewnętrznej części rdzenia torfowego. Wielkość próbek została dobrana tak, aby całkowita masa ołowiu w suchej próbce wynosiła 2 μg . Masa próbki jest narzucona przez standardowe warunki pracy spektrometru NP-ICP-MS (z j. ang. *Nu-Plasma Multi-collector Inductively Coupled Mass Spectrometer*). W celu określenia wielkości próbek wykorzystano pomiary zawartości ołowiu opisane w rozdziale 7.5.

W przygotowaniu próbek torfu do badań za pomocą spektrometru NP-ICP-MS wykorzystano procedurę opisaną przez Weiss *et al.* (2005). Wszystkie kroki preparatyki próbek odbywały się w *University of Liège* w tzw. czystym laboratorium. Pierwszy etap polegał na dokładnym usunięciu z próbki wody poprzez schłodzenie próbki w zamrażarce, a następnie umieszczenie w komorze próżniowej i pompowanie. Następnie próbka została sproszkowana za pomocą młyna kulowego (Ryc. 42 a), umieszczona w naczynku ceramicznym i spopiłona w temperaturze 550°C. Popiół został potraktowany kwasem 24 M HF i 14 M HNO₃ w temperaturze 120°C przez 48 godz., a następnie uzyskany roztwór został odparowany. Otrzymana zawiesina została rozpuszczana w 0,8 M HBr. Kolumna zawierająca (Ryc. 42 b) jonit Eichrom

A8-B500-F-Cl była przygotowywana poprzez przepłukiwanie kolejno: 6 M HCl, demineralizowaną wodą, 0,8 M HBr, po czym do kolumny został wprowadzony roztwór z badaną próbką (Ryc. 42 c).



Ryc. 42: Przygotowanie próbek do analizy składu izotopów ołowiu: a) próbka sproszkowana, b) przygotowanie kolumn z jonitem, c) próbki w kolumnach, d) odparowanie HCl.

Kolejnym etapem było przepłukiwanie kolumny przy pomocy 0,8 M HBr. Następnie przy pomocy 6 M HCl odzyskiwany był ołów z jonitu. W temperaturze 90°C uzyskany roztwór był odparowany (Ryc. 42 d). Przed wprowadzeniem do spektrometru osad był traktowany 6 M HNO₃. Odzyskany roztwór tłoczony był przy pomocy pompki do palnika plazmowego spektrometru NP-ICP-MS. Na Ryc. 43 przedstawione są zdjęcia spektrometru masowego na którym były wykonane pomiary.

układ przyspieszający jony oraz układ ogniskujący



Ryc. 43: Zdjęcia spektrometru masowego NP-ICP-MS wraz z zaznaczoną lokalizacją ważniejszych elementów spektrometru.

7.4.2 Wyniki pomiarów

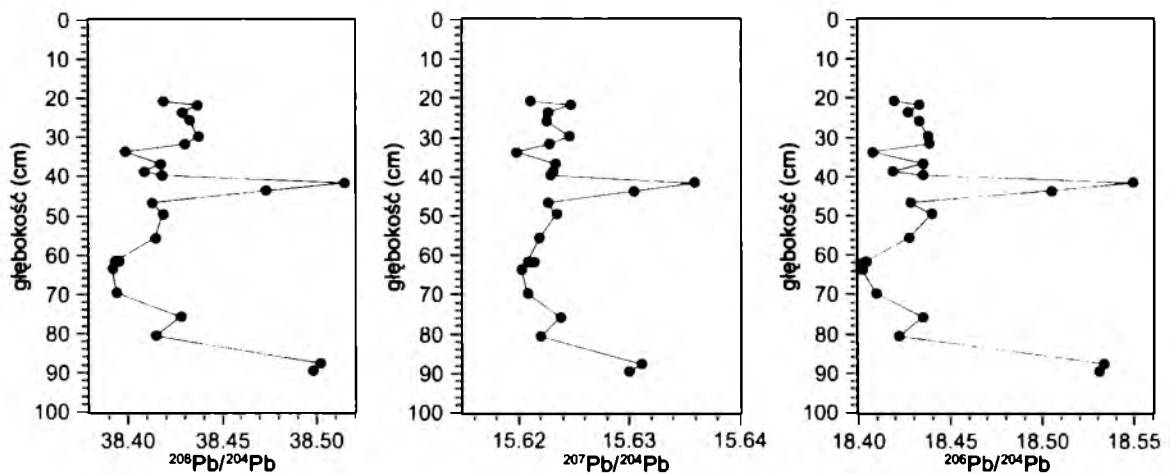
Wyniki pomiaru składu izotopowego zawiera Tabela 8 oraz Tabela 9 są one przedstawione na Ryc. 44 oraz Ryc. 45 (odpowiednio) zawierają stosunki izotopowe, które są powszechnie używane w analizach geochemicznych.

Tabela 8: Wyniki oznaczeń stosunków izotopów ołowiu: $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dla profilu torfowego Żyglin 3S.

Głębokość (cm)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ
Naczynko puste	38,493	0,052	15,672	0,022	18,451	0,026
20-21	38,4186	0,0026	15,62098	0,00088	18,41930	0,00084
21-22	38,4368	0,0027	15,62467	0,00100	18,43253	0,00087
23-24	38,4287	0,0020	15,62260	0,00078	18,42661	0,00095
25-26	38,4329	0,0015	15,62246	0,00059	18,43266	0,00061
29-30	38,4373	0,0024	15,62458	0,00079	18,43760	0,00082
31-32	38,4305	0,0027	15,62283	0,00097	18,43843	0,00104
33-34	38,3988	0,0018	15,61978	0,00061	18,40771	0,00061
36-37	38,4174	0,0022	15,62325	0,00081	18,43483	0,00086
38-39	38,4088	0,0018	15,62310	0,00073	18,41874	0,00079
39-40	38,4183	0,0021	15,62286	0,00076	18,43459	0,00087
41-42	38,5148	0,0018	15,63591	0,00064	18,54928	0,00071

43-44	38,4728	0,0017	15,63036	0,00064	18,50459	0,00070
46-47	38,4131	0,0015	15,62261	0,00057	18,42779	0,00076
49-50	38,4186	0,0015	15,62343	0,00065	18,43954	0,00069
55-56	38,4145	0,0023	15,62187	0,00079	18,42710	0,00088
61-62	38,3934	0,0018	15,62077	0,00062	18,40357	0,00069
61-62‡	38,3954	0,0024	15,62139	0,00085	18,40432	0,00105
63-64	38,3920	0,0020	15,62029	0,00075	18,40185	0,00088
69-70	38,3943	0,0015	15,62082	0,00062	18,40950	0,00075
75-76	38,4279	0,0025	15,62378	0,00088	18,43465	0,00094
80-81	38,4148	0,0014	15,62198	0,00051	18,42193	0,00071
87-88	38,5019	0,0020	15,63111	0,00071	18,53312	0,00072
89-90	38,4979	0,0019	15,63001	0,00070	18,53026	0,00075

‡- replika wykonana w celu weryfikacji preparatyki chemicznej



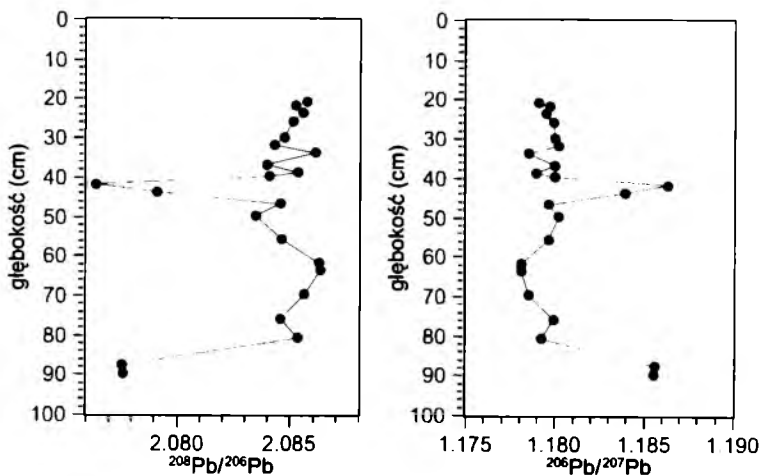
Ryc. 44: Stosunki izotopów ołowiu: $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, dla profilu torfowego Żyglin 3S.

Tabela 9: Wyniki oznaczeń stosunków izotopów ołowiu: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dla profilu torfowego Żyglin 3S.

Głębokość (cm)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2σ
Naczynko puste	2,08640	0,00033	1,17687	0,00019
20-21	2,085661	0,000044	1,179123	0,000018
21-22	2,085218	0,000041	1,179695	0,000018
23-24	2,085530	0,000039	1,179457	0,000016

Głębokość (cm)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2σ
25-26	2,085069	0,000040	1,179861	0,000019
29-30	2,084719	0,000046	1,180030	0,000019
31-32	2,084247	0,000045	1,180233	0,000015
33-34	2,086049	0,000044	1,178488	0,000013
36-37	2,083942	0,000046	1,179979	0,000021
38-39	2,085295	0,000041	1,178941	0,000016
39-40	2,084037	0,000042	1,179972	0,000014
41-42	2,076367	0,000037	1,186319	0,000011
43-44	2,079062	0,000042	1,183899	0,000015
46-47	2,084518	0,000044	1,179560	0,000020
49-50	2,083439	0,000050	1,180248	0,000019
55-56	2,084598	0,000043	1,179575	0,000015
61-62	2,086224	0,000050	1,178136	0,000017
61-62‡	2,086248	0,000039	1,178127	0,000019
63-64	2,086299	0,000039	1,178064	0,000015
69-70	2,085601	0,000039	1,178506	0,000016
75-76	2,084559	0,000054	1,179899	0,000020
80-81	2,085311	0,000039	1,179225	0,000014
87-88	2,077531	0,000041	1,185636	0,000019
89-90	2,077620	0,000057	1,185540	0,000023

‡- replika wykonana w celu weryfikacji preparatyki chemicznej



Ryc. 45: Stosunki izotopów ołowiu: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dla profilu torfowego Żyglin 3S.

7.5 Skład geochemiczny

Badania składu pierwiastków w torfie zostały wykonane przy pomocy spektrometru ICP-OES, (z j. ang. *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*) firmy PerkinElmer[®]. 1 g próbki suchej był traktowany 2 ml 18% HCl przez 48 h. Następnie przez 2 h roztwór był podgrzany w łaźni. Przed wprowadzeniem próbki do spektrometru roztwór był przesączany w celu wyeliminowania frakcji piaszczystej. Badania zostały wykonane w Ośrodku Badań i Kontroli Środowiska w Katowicach. Pomiary pozwoliły na określenie zawartości pierwiastków Cu, Pb, Ag, Zn, Ni, Ti (Tabela 10) oraz Ca, Sr, Mg, Fe, Al (Tabela 11). Wartości wyrażone są w miligramach danego pierwiastka na kilogram suchej organicznej masy osadu. Pomiar zawartości Cu został zapożyczony z raportów Chróst *et al.* (2007;2008). Natomiast Pb, Mg oraz Ca pochodzą ze wspólnych prac. Pomiary wykonane są z niepewnością rozszerzoną (dla przedziału ufności 95%) wynoszącą 13% wartości ułamka wagowego dla wszystkich pierwiastków za wyjątkiem srebra, gdzie próg detekcji wynosi 0,01 mg·kg⁻¹.

Tabela 10: Skład geochemiczny pierwiastków w profilu Żyglin 3.

Głębokość (cm)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Pb (mg·kg ⁻¹)	Ag (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Ni (mg·kg ⁻¹)	Ti (mg·kg ⁻¹)
20–21	16,2	474	0,13	367	6,1	35,5
21–22	13,8	405	0,19	456	6,0	28,5
23–24	12,4	430	0,25	466	6,6	17,5

Głębokość (cm)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Pb (mg·kg ⁻¹)	Ag (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Ni (mg·kg ⁻¹)	Ti (mg·kg ⁻¹)
25–26	7,2	364	0,15	544	6,4	13,3
27–28	7,5	387	0,16	510	6,2	17,7
29–30	8,4	385	0,21	513	6,3	17,2
31–32	6,9	280	0,15	532	6,5	15,3
33–34	6,4	169	0,10	583	6,8	10,4
35–36	5,7	103	0,09	538	6,3	8,4
36–37	5,4	57	0,09	456	5,7	7,0
38–39	5,0	37	0,07	418	5,3	7,0
39–40	5,1	45	0,06	579	5,9	7,3
41–42	5,7	62	0,06	337	4,8	8,7
43–44	5,9	32	0,03	303	5,2	7,8
45–46	5,2	14	0,03	213	5,3	6,6
46–47	4,9	6	0,04	136	4,2	5,8
47–48	4,2	7	0,04	117	5,1	5,5
49–50	7,8	7	0,06	73	5,3	6,7
51–52	10,6	9	0,04	68	6,6	7,6
53–54	9,0	10	0,04	21	6,5	7,9
55–56	8,2	9	0,01	52	6,6	8,0
57–58	8,5	8	0,00	29	7,5	9,3
59–60	16,8	9	0,00	87	11,2	10,4
61–62	26,7	16	0,00	412	16,3	11,0
63–64	11,1	10	0,00	32	8,8	8,6
65–66	9,1	10	0,00	59	7,6	10,7
67–68	9,1	12	0,00	148	9,1	12,0
69–70	8,9	11	0,00	38	7,8	10,6
71–72	7,4	11	0,00	26	7,7	10,3
73–74	7,2	11	0,00	51	7,0	8,6
75–76	6,8	11	0,00	11	9,1	11,7
77–78	6,8	12	0,00	35	9,5	11,0
79–80	4,8	10	0,00	31	8,7	9,2
81–82	3,9	6	0,00	8	9,3	9,5
83–84	3,7	8	0,00	9	10,8	11,9
85–86	3,4	11	0,00	38	9,7	18,6
87–88	4,3	23	0,00	47	11,0	21,1
89–90	4,8	18	0,00	85	12,3	23,7
90–92,5	5,6	7	0,04	36	17,8	4,2
92,5–95	5,9	8	0,00	23	10,0	11,4
95–97,5	5,8	7	0,00	23	9,9	5,0
97,5–100	5,6	7	0,00	18	10,4	3,2
100–102,5	5,7	7	0,00	23	11,9	3,4
102,5–105	5,6	7	0,00	18	11,8	4,1
105–107,5	5,5	6	0,00	38	11,3	29,8
107,5–110	5,9	8	0,00	32	19,6	4,1

Głębokość (cm)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Pb (mg·kg ⁻¹)	Ag (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Ni (mg·kg ⁻¹)	Ti (mg·kg ⁻¹)
110-112,5	5,6	8	0,00	48	22,9	4,8
112,5-115	5,6	7	0,00	51	24,4	5,1
115-117,5	5,6	8	0,00	60	28,5	3,6
117,5-120	5,7	8	0,00	104	36,6	3,8
120-122,5	5,8	8	0,00	161	45,3	3,8
122,5-125	5,9	9	0,00	193	50,7	5,3
125-127,5	6,0	11	0,00	239	58,6	5,5
127,5-130	6,1	11	0,00	250	61,2	5,7
130-132,5	6,2	10	0,00	349	78,0	8,4
132,5-135	6,6	11	0,00	228	47,7	39,4
135-137,5	6,2	9	0,00	74	11,8	145,6
137,5-140	5,6	5	-	-	-	-

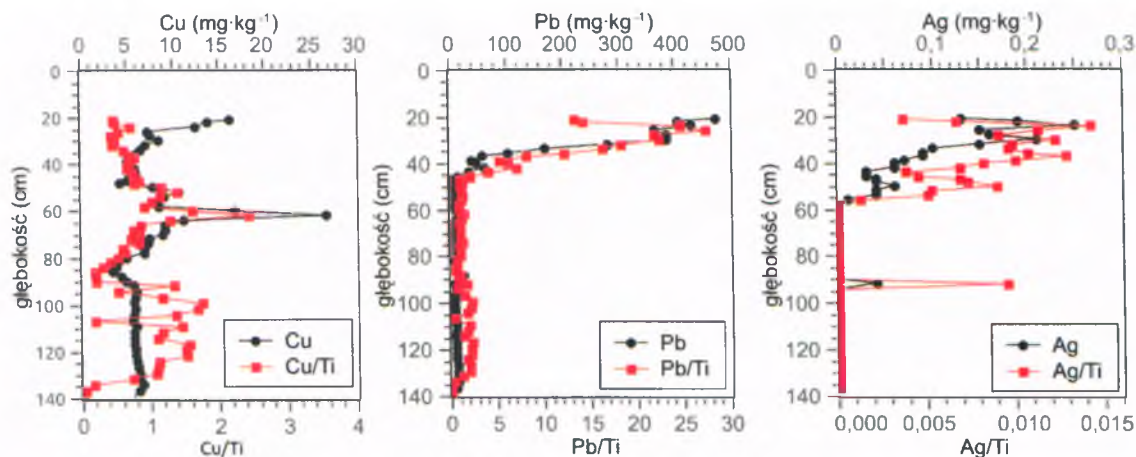
Tabela 11: Skład geochemiczny pierwiastków w profilu torfowym Żyglin 3 - cd.

Głębokość (cm)	Ca (mg·kg ⁻¹)	Sr (mg·kg ⁻¹)	Mg (mg·kg ⁻¹)	Fe (mg·kg ⁻¹)	Al (mg·kg ⁻¹)
20–21	3048	24	249	10785	3975
21–22	3610	26	237	12195	4125
23–24	5098	32	213	13560	4980
25–26	5727	33	211	13095	4995
27–28	5758	34	208	11640	4740
29–30	6603	40	223	12675	5115
31–32	7692	46	217	11355	5025
33–34	9597	55	226	10995	5265
35–36	10386	57	231	9675	5055
36–37	11025	60	249	8685	4920
38–39	11133	61	241	7950	4695
39–40	11545	59	262	7665	4650
41–42	10761	57	253	7710	4680
43–44	11725	48	259	6780	4320
45–46	12676	50	264	6465	4140
46–47	12721	50	244	6255	3975
47–48	11836	39	229	5715	3090
49–50	13291	61	294	6405	4095
51–52	14716	72	325	7050	4650
53–54	14496	68	319	7005	5040
55–56	13707	63	312	7050	5160
57–58	12628	55	297	6180	5400
59–60	14125	65	327	7425	5895
61–62	15375	76	340	8400	6000
63–64	13809	64	331	6915	6030
65–66	14094	62	322	6825	6030
67–68	16665	68	351	8625	6330
69–70	14379	66	330	6180	5730
71–72	12196	56	289	6210	4875
73–74	11649	58	300	5655	4680
75–76	15195	58	366	6360	5220
77–78	16035	60	441	6375	5490
79–80	15210	57	525	6720	5700

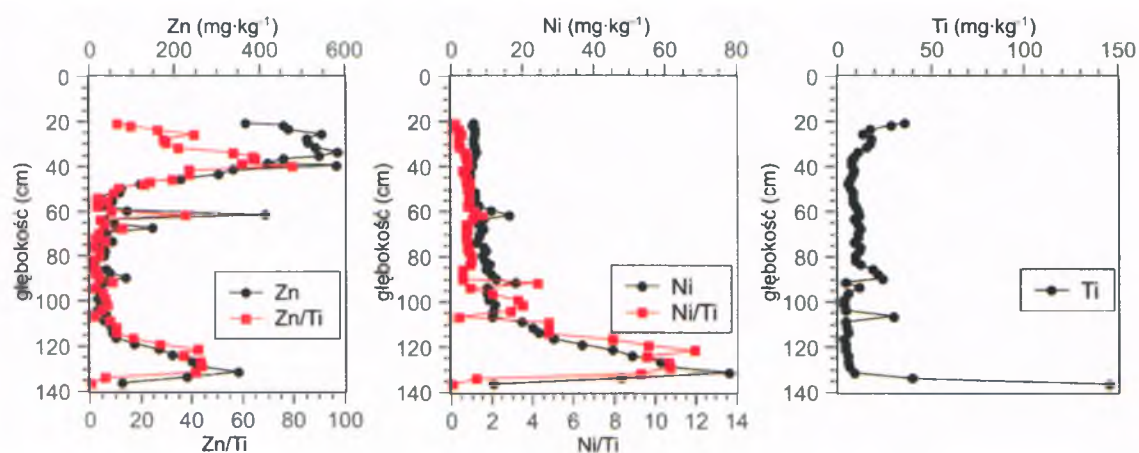
Głębokość (cm)	Ca (mg·kg ⁻¹)	Sr (mg·kg ⁻¹)	Mg (mg·kg ⁻¹)	Fe (mg·kg ⁻¹)	Al (mg·kg ⁻¹)
81–82	15150	57	537	6660	5670
83–84	15210	60	661	7065	6600
85–86	13528	54	694	6945	6450
87–88	13290	53	901	7530	7890
89–90	11649	47	1035	7440	8625
90-92,5	12270	41	384	8844	4230
92,5-95	11550	43	637	10000	6240
95-97,5	12180	44	493	11119	4890
97,5-100	12150	44	420	10738	4185
100-102,5	11805	44	456	9545	4320
102,5-105	11280	37	394	10393	3420
105-107,5	10755	44	333	9311	7935
107,5-110	10575	40	901	9016	3855
110-112,5	11055	36	381	7933	3780
112,5-115	10620	36	381	7122	3480
115-117,5	11940	36	352	6519	3225
117,5-120	12120	38	328	6285	3225
120-122,5	12465	43	309	6322	3840
122,5-125	4770	42	352	5560	3540
125-127,5	13755	45	342	5301	3570
127,5-130	13920	42	376	5129	4170
130-132,5	13305	42	343	4686	3705
132,5-135	12855	25	391	5252	3660
135-137,5	9270	7	423	5781	2595
137,5-140	5145	-	369	-	-

Wyniki badań geochemicznych dla stanowiska Żyglin 3, w funkcji głębokości położenia badanych warstw w profilu, przedstawione w powyższych Tabelach, zostały zilustrowane od Ryc. 46 do Ryc. 49. Na Ryc. 46 oraz Ryc. 47 przedstawione są zawartości pierwiastków, które uważane są za niemobilne w osadzie torfowym: miedzi, ołowiu, srebra, cynku, niklu oraz tytanu. Ponieważ strumień dostawy tytanu do torfowiska jest w przybliżeniu stały w czasie, stosunek danego niemobilnego pierwiastka do tytanu będzie opowiadał względnemu zwiększeniu lub zmniejszeniu dostawy tego pierwiastka

(Nesbitt i Markovisc, 1997). Stosunki te zostały również przedstawione na wymienionych Rycinach.

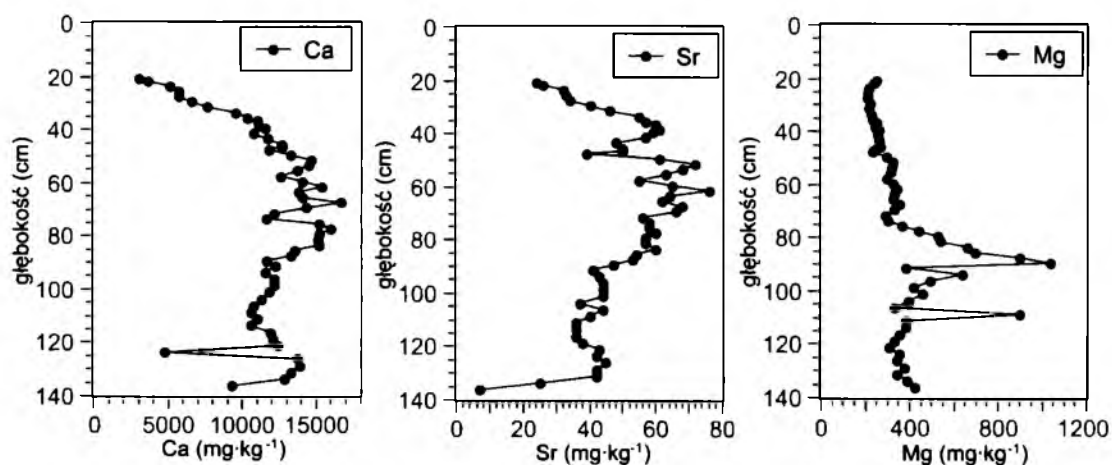


Ryc. 46: Bezwzględna i względna (w odniesieniu do Ti) zawartość pierwiastków Cu, Pb i Ag w badanym osadzie torfowym.

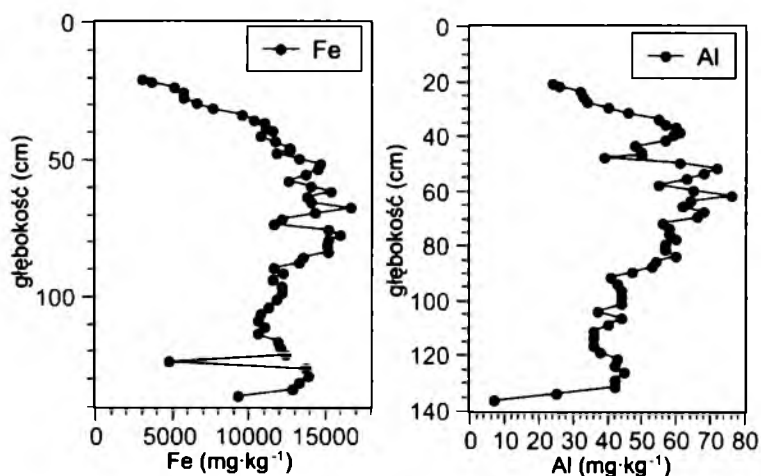


Ryc. 47: Bezwzględna i względna (w odniesieniu do Ti) zawartość pierwiastków Zn, Ni i Ti w badanym osadzie torfowym.

Na kolejnych wykresach (Ryc. 48 i Ryc. 49) przedstawiono zawartość pozostałych badanych pierwiastków (Fe, Al), dla których zmiany koncentracji wzdłuż głębokości wskazują na dużą ich mobilność. Wyniki te są zgodne z innymi pracami (np. Jones i Hao, 1993), w których mobilność Fe i Al była również obserwowana.

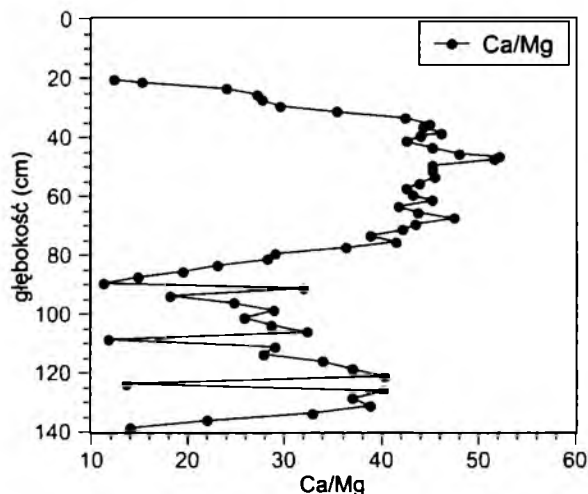


Ryc. 48: Zawartość pierwiastków Ca, Sr i Mg w badanym osadzie torfowym.



Ryc. 49: Zawartość pierwiastków Fe i Al w badanym osadzie torfowym.

Stosunek zawartości Ca/Mg (patrz Ryc. 50) przez wielu autorów uważany jest jako ważny wskaźnik warunków hydrologicznych panujących w torfowisku (np. Weiss *et al.*, 1997). W przypadku wysokich wartości tego stosunku, wynoszącego około 8 (Weiss *et al.*, 1997; 2002) są przesłanki, aby uważać takie torfowisko za tzw. torfowisko niskie, a więc zasilane wodą pochodzącą nie tylko z opadów atmosferycznych. Źródłem wapnia w osadzie może być np. woda rzek i cieków zasilająca torfowisko. Za tym, że torfowisko w Żyglinie było torfowiskiem niskim, przemawia ponadto popielność badanego torfu, która mieści się w granicach 10-50%.



Ryc. 50: Stosunek Ca do Mg w profilu torfowym Żyglin 3.

Należy podkreślić, że mobilność jest istotną cechą wielu pierwiastków w osadach. Wiele prac (Ali *et al.*, 2008; Vilel *et al.*, 1999; Weiss *et al.*, 1997) wykazało, że mobilność Cu, Pb, Ag, Zn, Ni znacznie mniejsza niż mobilność Ca, Mg, Sr powoduje, że pierwiastki te są ważnymi wskaźnikami wpływu np. przemysłowej działalności człowieka na ich zawartość w osadzie. Natomiast Fe oraz Al uważane są za bardzo mobilne i z tego powodu ich zawartość nie stanowi wiarygodnego wskaźnika takiego wpływu.

7.6 Zawartość węgla drzewnego

Zawartość węgla drzewnego została zapożyczona z raportów Chróst *et al.* (2007;2008). W rdzeniu torfowym Żyglin 3 znajdują się liczne węgielki drzewne. Według cytowanych prac, obecność węgla drzewnych w ilości podanej (Tabela 12) może być jednym z ważniejszych wskaźników świadczących o istnieniu hutnictwa na tym terenie, w różnych okresach osadniczych.



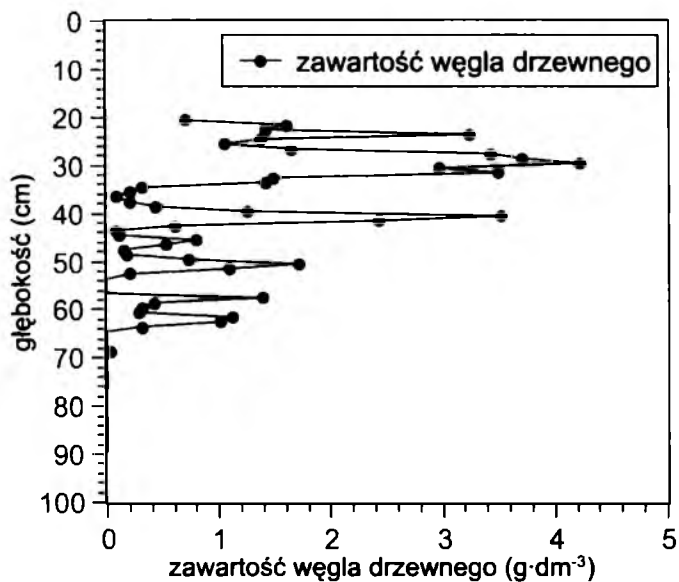
Ryc. 51: Rozproszone węgielki drzewne w osadzie torfowym.

Na Ryc. 51 widoczny jest pojedynczy węgielek drzewny, który został znaleziony w rdzeniu Żyglin 3. Tabela 12 przedstawia zawartość węgla drzewnego w różnych poziomach głębokości. Ryc. 52 przedstawia zawartość węgla drzewnego w zależności od głębokości.

Tabela 12: Zawartość węgla drzewnego w profilu torfowym Żyglin Z3, wyrażona w gramach na decymetr sześcienny osadu.

Głębokość (cm)	Zawartość węgla drzewnego (g·dm ⁻³)	Głębokość (cm)	Zawartość węgla drzewnego (g·dm ⁻³)
20–21	0,71	55–56	0,0019
21–22	1,60	56–57	0,012
22–23	1,41	57–58	1,38
23–24	3,24	58–59	0,41
24–25	1,38	59–60	0,32
25–26	1,05	60–61	0,28
26–27	1,65	61–62	1,12
27–28	3,46	62–63	1,01
28–29	3,70	63–64	0,31
29–30	4,22	64–65	0,0013

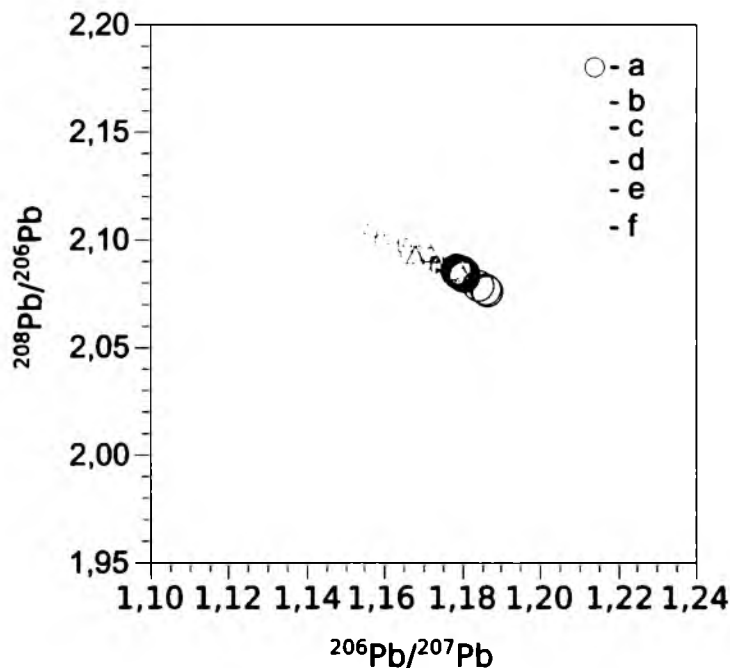
Głębokość (cm)	Zawartość węgla drzewnego (g·dm ⁻³)	Głębokość (cm)	Zawartość węgla drzewnego (g·dm ⁻³)
30–31	2,96	65–66	0
31–32	3,49	66–67	0
32–33	1,48	67–68	0
33–34	1,41	68–69	0,022
34–35	0,31	69–70	0
35–36	0,21	70–71	0
36–37	0,077	71–72	0
37–38	0,20	72–73	0
38–39	0,42	73–74	0,0053
39–40	1,26	74–75	0,012
40–41	3,52	75–76	0,012
41–42	2,43	76–77	0
42–43	0,60	77–78	0
43–44	0,076	78–79	0
44–45	0,11	79–80	0
45–46	0,80	80–81	0
46–47	0,52	81–82	0,0017
47–48	0,15	82–83	0
48–49	0,18	83–84	0
49–50	0,73	84–85	0
50–51	1,7	85–86	0
51–52	1,1	86–87	0
52–53	0,21	87–88	0,002
53–54	0,012	88–89	0,0021
54–55	0,0043	89–90	0,0016



Ryc. 52: Zawartość węgla drzewnego w profilu torfowym Żyglin 3.

8 Podsumowanie wyników badań geochemicznych stanowiska Żyglin

Pomimo, że ołów uważany jest przez wielu autorów (Ali *et al.*, 2008; Vilel *et al.*, 1999) za niemobilny w torfie, problem pochodzenia ołowiu w profilu torfowym jest bardzo istotny, ponieważ torfowisko leży na terenie wyjątkowo silnie uprzemysłowionym i zanieczyszczonym.



Ryc. 53: Stosunek izotopów $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oraz $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dla: a) 23 próbek torfu z obecnej pracy, b) 11 próbek torfu (De Vleeschouwer *et al.*, 2009), c) 11 próbek galeny z Chrzanowa, Olkusza, Pomorzanów (De Vleeschouwer *et al.*, 2009), d) próbka węgla kamiennego z Katowic (De Vleeschouwer *et al.*, 2009), e) 9 próbek węgla kamiennego z Ostrawy, Orlawy, Frydek Mistek (Mihaljevič *et al.*, 2009), f) współczesne powietrze atmosferyczne z Budapesztu, Schwarzhede (Niemcy) i Pragi (Bollhöfer i Rosman, 2001).

Na Ryc. 53 przedstawione są stosunki izotopów $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oraz $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Wartości stosunków izotopów ołowiu w torfie badanym w obecnej pracy (Ryc. 53a) pokrywają się ze znanymi wartościami stosunków izotopów ołowiu w galenach (związki siarki z ołowiem) najbliższej położonych terenów (Ryc. 53c). W torfie nie zaobserwowano również przesunięcia, które powinno się pojawić na skutek wysoko rozwiniętego na obszarze Śląska przemysłu (Ryc. 53b,f). Pomimo, że stosunek izotopów ołowiu w węglu

kamiennym jest bardzo zmienny dla różnych terenów (Ryc. 53d,e) jest mało prawdopodobne, że część ołowiu pochodzi właśnie z tego źródła (hut, elektrowni, itp.), jest to działalność człowieka z przeciągu ostatnich kilkuset lat. W przypadku zmian wartości stosunku izotopów ołowiu na skutek wysoko rozwiniętego przemysłu oczekiwać można by wyraźnej zmiany wartości stosunków izotopu ołowiu na skutek spalania węgla kamiennego lub benzyny. Czynnikiem, które przemawiają za tym, że badany ołów pochodzi z okresu wczesnego hutnictwa jest fakt, że zawartość węgla drzewnych jest w wzajemnym związku z zawartością ołowiu, cynku i srebra. Obecność węgla drzewnego jest typowa dla wczesnego hutnictwa (Godfrey-Smith i Casey, 2003; Rapp, 2009). Węgiel ten wykorzystywany był do wytopu metali zanim zaczęto stosować węgiel kamienny.

Ułamek wagowy danego pierwiastka w odniesieniu do masy suchego torfu danej próbki (Tabela 10, Tabela 11) zależy od szybkości sedymentacji osadu i od wielkości strumienia dostawy tego pierwiastka do osadu. Ponadto również stosunek zawartości danego pierwiastka do zawartości tytanu zależy od strumienia dostawy (nie zależy od szybkości sedymentacji). Obydwie te wielkości są trudne do porównania z wynikami badań uzyskanymi przez innych autorów. Dlatego zostały wykorzystane do obliczenia strumienia dostawy danego pierwiastka do kolejnych warstw torfu, z których były pobierane próbki. Wyniki obliczeń porównane z wynikami pracy Shotyk *et al.* (1998) znajdują się na Ryc. 54. Na Rycinie tej wybrane zmierzone wielkości geochemiczne zostały przedstawione w skali czasu. Skalę tę uzyskano na podstawie modelu wiek – głębokość (patrz rozdział 7.3, Ryc. 40)

Strumień dostawy danego pierwiastka A , wyrażony w ilości masy tego pierwiastka (mg) przypadającej na jednostkę powierzchni (m^2) i jednostkę czasu (rok), został obliczony wg wzoru:

$$\Phi_A = c_A v \rho \quad 8.1$$

gdzie: c_A - zawartość pierwiastka A wyrażona w postaci ułamka wagowego w odniesieniu do suchej masy torfu (wielkość bezwymiarowa),

v - szybkość sedymentacji ($m \cdot rok^{-1}$),

ρ - gęstość suchego torfu ($mg \cdot m^{-3}$).

Średnia gęstość suchego osadu torfu wynosi $0,14 g \cdot cm^{-3}$, natomiast względna niepewność wynosi ok. w 10%. Gęstość wyznaczana jest jako stosunek objętości pobranego mokrego torfu do suchej masy.

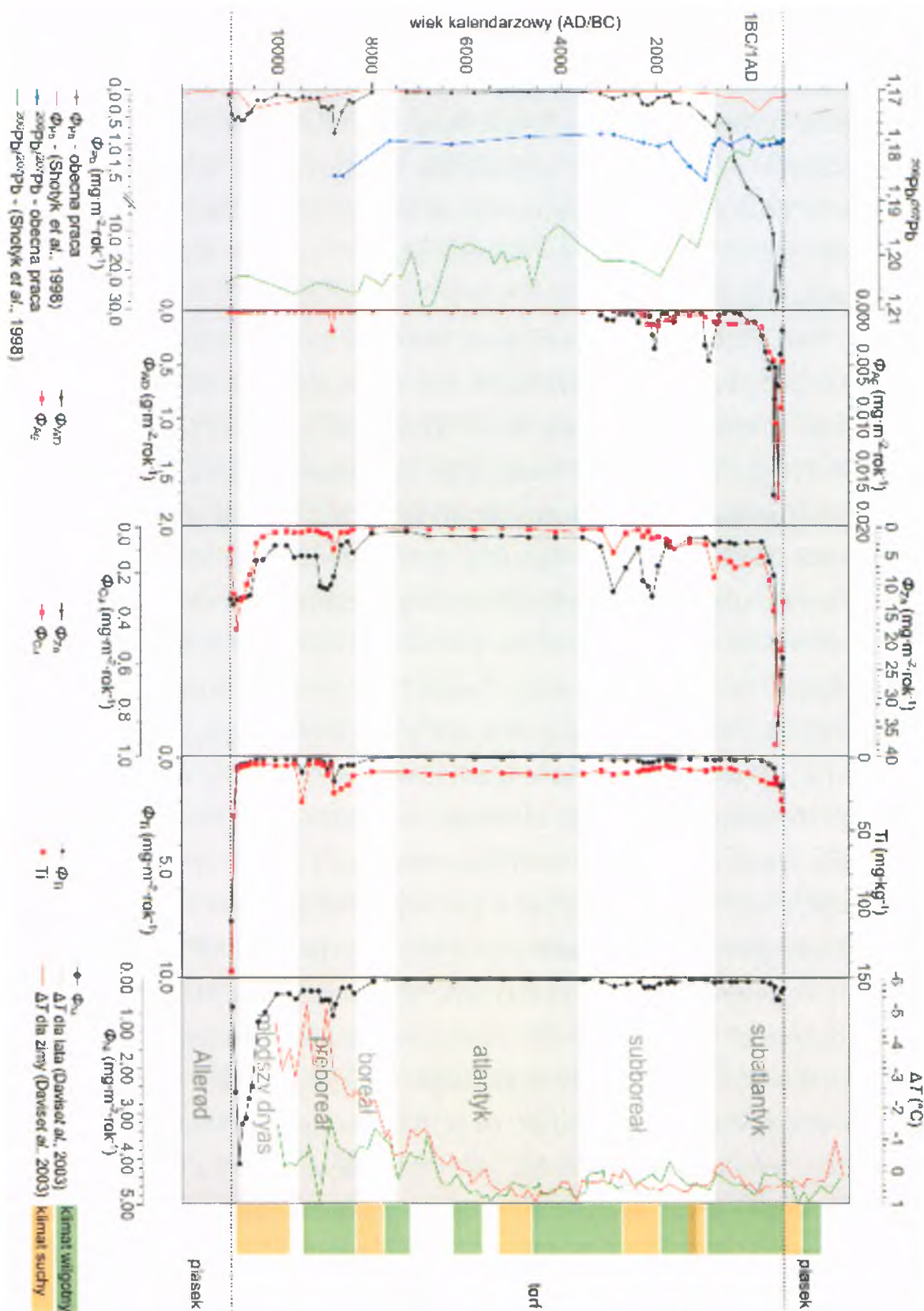
Na Ryc. 54 przedstawiona jest również zmienność strumienia dostawy węgla drzewnego. Strumień ten został obliczony wg wzoru:

$$\Phi_{\text{WD}} = b_{\text{WD}} \nu \quad 8.2$$

gdzie: b_{WD} - zawartość węgla drzewnego w próbce torfu wyrażona w jednostkach masy przypadającej na jednostkę objętości próbki ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$),

ν - szybkość sedymentacji ($\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$).

Ponadto na Ryc. 54 zaznaczone są suche i wilgotne fazy klimatu dla obszaru Polski (Michczyńska *et al.*, 2007), odchylenie temperatury w danym czasie od wartości obecnej temperatury średniej dla wschodniej Europy (Davis *et al.*, 2003), podział chronostratygraficzny późnego wistulianu i holocenu dla obszaru Polski oparty na badaniach zmian klimatu zapisanych w składzie pyłku (składu gatunkowego) roślin (Michczyńska *et al.*, 2008).



Ryc. 54: Stosunek $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, strumieni masy dla wybranych metali, strumieni masy węgla drzewnych w profilu torfowym Żyglin 3. Zapis ten został porównany z zapisem zmienności strumienia ołowiu oraz stosunku $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z torfowiska Jura (Shotyk et al., 1998), temperatury (Davis et al., 2003) i wilgotności w okresie późnego wistulianu i holocenu (Michczyńska et al., 2007). Kolorem szarym i białym na przemian zaznaczone są przedziały czasu odpowiadające jednostkom chronostratygraficznym (Michczyńska et al., 2008).

Strumień ołowiu przedstawiony według pracy Shotyk *et al.* (1998) można uznać w przybliżeniu za „tło” przy badaniu zmienności lokalnej strumienia dostawy ołowiu w osadzie torfowym z Żyglina. Wyniki badań uzyskał bowiem autor dla stanowiska pochodzącego z obszaru Jury w Szwajcarii, dla którego nie stwierdzono żadnych wpływów lokalnych na dostawę ołowiu do osadu, widoczne są natomiast czynniki globalne, jak np. wylesianie, wytwarzanie ołowiu i srebra w starożytnym Rzymie, podwyższona erozja gleb.

Wiek najstarszych warstw osadu torfowego ze stanowiska Żyglin 3 wynosi 11000 BC, a z obszaru Jury 12500 BC. W tych najstarszych warstwach osadu widoczne są różnice w wielkości strumienia ołowiu wyznaczone w obecnej pracy oraz w pracy Shotyk *et al.* (1998). Na Ryc. 54 widoczne jest maksimum strumienia ołowiu na obydwu krzywych, przypadające na młodszy dryas 10700 BC. W tym również okresie do torfowiska była dostarczana zwiększona ilość miedzi, cynku oraz niklu. Jest to spowodowane klimatem młodszego dryasu, który charakteryzował się burzową, wietrzną pogodą, zwiększeniem powierzchni obszarów suchych oraz skróceniem okresu wegetacji. Ze względu na te warunki można przyjąć, że maksima strumienia ołowiu są spowodowane zwiększonym transportem ilości pyłów w tym okresie, z którymi ołów był dostarczany do osadu. W strumieniu tytanu również w tym okresie występuje wyraźny wzrost, co również przemawia za wyżej wymienioną tezą. Porównując maksima strumieni dostawy ołowiu w obecnej pracy oraz pracy Shotyk *et al.* (1998) można zauważyć, iż maksima te pojawiają się w podobnych okresach czasu.

W szczególności, oprócz młodszego dryasu, w okresie od 9000 BC do 8000 BC pojawia się kolejne maksimum na krzywych strumienia ołowiu, niklu, cynku, miedzi. Pochodzenie tego maksimum nie jest znane, jednak można przypuszczać, że jest to efekt lokalny. W pracy Shotyk *et al.* (1998) maksimum to nie jest widoczne.

W okresie atlantyku, od 7550 BC do 3650 BC, temperatura wzrosła w porównaniu do okresu borealnego, preborealnego i młodszego dryasu. W tym okresie erozja, ze względu na sprzyjające warunki dla rozwoju szaty roślinnej, jest znacznie ograniczona. Na wykresach zmienności strumieni pierwiastków (Ryc. 54) odpowiada to ich najniższym wartościom. Co prawda w pracy Shotyk *et al.* (1998) występuje maksimum przypadające na ok. 7200 BC, ale jego pojawienie interpretuje autor wzmożoną aktywnością wulkaniczną w Masywie Centralnym (Francja). Ze względu na dużą odległość stanowisk, maksimum to nie jest obserwowane w badanym profilu torfowym

Żyglin 3. Można zauważyć również większy strumień dostawy ołowiu w okresie atlantyckim o około $0,04 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ (w porównaniu do pracy Shotyka *et al.*, 1998).

W okresie subboreału, od 3650 BC do 800 BC, nastąpiło nieznaczne oziębienie klimatu. W tym okresie, od ok. 3000 BC począwszy, w torfowisku Żyglin systematycznie zaczynają się pojawiać węgielki drzewne oraz zwiększa się strumień dostawy niklu, cynku, miedzi oraz ołowiu. Jest to schyłek epoki kamienia i początek epoki brązu. W okresie od 3000 BC do 2400 BC występuje wzrost strumienia miedzi co jest zgodne z faktem, że w okresie początkowym epoki brązu, zwanym chalkolitem lub epoką miedzi, miedź odgrywała dużą rolę. Należy wspomnieć, że czasami chalkolit uznawany jest za odrębny okres przejściowy pomiędzy epoką kamienia a brązu. Na terenach obecnej Polski początek epoki brązu datuje się na okres 2300-2400 BC (Chwalba, 1999; Derwich i Żurek, 2002) jednak należy pamiętać, że epoka ta nie była synchroniczna w różnych regionach Europy i na obszarze Polski. Dla badanego w obecnej pracy terenu informacje o działalności metalurgicznej człowieka są szczątkowe. Około 2400 BC następuje kolejny wzrost strumienia dostawy cynku, miedzi oraz ołowiu w rdzeniu torfowym. Metale te wykorzystywane były w epoce brązu do produkcji stopu, który obecnie jest nazywany mosiądzem (Harding, 2004). Mosiądz jest stopem głównie miedzi i cynku, może jednak zawierać również ołów, nikiel i inne pierwiastki. W przeszłości ze względu na warunki technologiczne skład metalu był głównie determinowany przez czynniki związane z łatwością wytopu, dostępnością rud, itp.. Od ok. 2000 BC, w torfowisku zaczyna występować srebro. Jest to spowodowane prawdopodobnie faktem, że rudy ołowiu oraz cynku występujące na tym terenie zawierają ów metal, nie wydaje się jednak prawdopodobny fakt wytopu srebra w tym czasie.

Obserwowana w obecnej pracy działalność hutnicza człowieka w epoce brązu, na terenie Miasteczka Śląskiego, została stwierdzona po raz pierwszy. Wcześniejsze badania archeologiczne wskazywały na pojawienie się działalności metalurgicznej na innych obszarach Polski w latach 2300-2400 BC (Derwich i Żurek, 2002). Natomiast w badaniach prowadzonych na terenie obecnej Słowacji znane są artefakty z epoki brązu datowane metodą radiowęglową na 2200 BC (Görsdorf *et al.*, 2004).

Wraz z nastaniem subatlantyku ok. 800 BC klimat ulega zmianie. Nieco później następuje wzrost strumienia ołowiu, cynku, srebra oraz węgla drzewnego (ok. 500 BC). Na terenach obecnej Polski w latach 700–750 BC, według Derwicha i Żurka (2002), rozpoczęła się epoka żelaza. Niestety ze względu na mobilność żelaza w osadzie torfowym nie można obserwować tego bezpośrednio.

Szczególnie duża zawartość węgla i pozostałych pierwiastków widoczna jest w stropie badanego profilu torfowego, nad którym znajduje się warstwa osadu mineralnego. Odpowiednie maksima na wykresie pojawiają się dla ok. 600 - 700 AD. Wydaje się, że występowanie maksimów może być spowodowane zmianą warunków sedymentacji. Pojawienie się stosunkowo miększej warstwy mineralnej (obecnie ok. 20 cm) może wskazywać na zjawisko powodzi, zmianę koryta rzeki Brynica w tym okresie lub odwodnienie terenu przez człowieka. Rozmycie górnych warstw osadu torfowego mogło spowodować zagęszczenie węgla drzewnych i wzrost ich względnej koncentracji oraz względnej koncentracji pierwiastków metalicznych. Inny, możliwy scenariusz polega na tym, że torfowisko narastało jeszcze po roku 700 AD. W wyniku odwodnienia terenu strop torfu uległ rozkładowi, co spowodowało również zagęszczenie węgla drzewnych oraz podobny efekt zmiany zawartości metali.

9 Podsumowanie wyników pracy

1. Oznaczenia wieku radiowęglowego osadów profilu torfowego ze stanowiska Żyglin wykonano na zaadoptowanych do tego celu dwóch licznikach ICELS. Otrzymane na bazie liczników spektrometry ICELS zostały po raz pierwszy użyte przez autora do oznaczenia wieku metodą radiowęglową. Wyniki pomiarów sugerują, że spektrometry z powodzeniem mogą być użyte do datowania radiowęglowego. Metoda *balance window* zastosowana na spektrometrach ICELS daje porównywalne wyniki z uzyskanymi na spektrometrze Quantulus 1220™ przy pomocy konwencjonalnego okna pomiarowego.
2. Pomiary wykonane za pomocą spektrometru Quantulus 1220™ z wykorzystaniem ciekłego scyntylatora z zaabsorbowanym dwutlenkiem węgla wykazały, że metoda absorpcji CO₂ ma bardzo ograniczone zastosowanie w precyzyjnych pomiarach radiowęglowych. Jest to spowodowane takimi czynnikami jak: mała ilość węgla w ciekłym scyntylatorze, wysokie tło, duże „gaszenie” scyntylacji oraz problemy z dokładnym określeniem masy zaabsorbowanego CO₂. Metoda może jednak znaleźć zastosowanie w przypadku pomiaru wieku radiowęglowego dla niektórych materiałów gdzie wiek nie musi być dokładnie określony a przetworzenie próbki na benzen może być utrudnione.
3. Pomiary wykonane za pomocą spektrometru Quantulus 1220™ w małych próbkach (0,1-0,5 g) z ciekłym scyntylatorem sporządzonym z benzenu okazały się przydatne z punktu widzenia datowania małych próbek. Parowanie benzenu zostało praktycznie wyeliminowane co umożliwia stabilne długie pomiary spektrometryczne.
4. Przeprowadzone w pracy oznaczenia wieku umożliwiły skonstruowanie precyzyjnej skali czasu dla sedymentacji osadu torfowego z Żygliną. Wykonany został pomiar stosunków izotopowych ołowiu, oraz oznaczenia stosunków wagowych pierwiastków: Pb, Ag, Zn, Ni, Ti, Sr, Mg, Fe, Al.
5. Stosunek izotopów ołowiu w osadzie sugeruje, że ołów w rdzeniu torfowym pochodzi w większości z lokalnych źródeł. Wartości stosunków izotopowych w osadzie pokrywają się z wartościami odpowiednich stosunków izotopowych dla rud ołowiu występujących na tych terenach.

6. Znaleziona w osadzie torfowym zwiększona zawartość węgla drzewnego, ołowiu i miedzi przypada już na wiek 3000 BC. Począwszy od tego czasu zmiany wyżej wymienionych składników dobrze nawiązują do rozwoju historii kultury materialnej w rejonie wschodniej Europy.
7. Wyniki uzyskane w obecnej pracy są pierwszym zapisem działalności hutniczej człowieka na obszarze Tarnowskich Gór, w tak wczesnym okresie przedhistorycznym.

10 Bibliografia

- Ali, A. A., Ghaleb, B., Garneau, M., Asnong, H., Loisel, J. (2008). Recent peat accumulation rates in minerotrophic peatlands of the Bay James region, Eastern Canada, inferred by ^{210}Pb and ^{137}Cs radiometric techniques. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(10), pp. 1350-1538.
- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R. G., Zindler, A. (1990). Calibration of the ^{14}C timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature*, 345(6274), pp. 405-410.
- Berg, J., Fonnesbeck, J. (2001). Determination of C-14 in activated metal waste. *Analytica Chimica Acta*, 447, pp. 191-197.
- Berlman, I. B. (1971). *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. New York: Academic Press.
- Bollhöfer, R., Rosman, J. K. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), pp. 1727-1740.
- Bronk Ramsey, C. (2009). Bayesia analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, 51(1), pp. 337-360.
- Bronk Ramsey, C. (2008). Deposition models for chronological records. *Quaternary Science Reviews*, 27(1-2), pp. 42-60.
- Buck, C. E., Christen, J. A., James, G. N. (1999). BCal: an on- line Bayesian radiocarbon calibration tool. *Internet Archaeology*, 7.
- Buzinny, M., Skripkin, V. (1995). Newly Designed 0.8-ml Teflon® Vial for Microvolume Radiocarbon Dating. *Radiocarbon*, 37(2), pp. 743-747.
- Chróst, L., Kandzia, M., Wasielewski, R. (2007). *Określenia intensywności dawnej produkcji srebra i ołowiu w rejonie Tarnowskich Gór w oparciu o pomiary depozycji ołowiu w torfowiskach*. Sprawozdanie końcowe, Wydział Kultury Urzędu Marszałkowskiego Woj. Śląskiego i Stowarzyszenie Miłośników Ziemi Tarnogórskiej.
- Chróst, L., Kandzia, M., Wasielewski, R. (2008). *Określenie usytuowania w rejonie Tarnowskich Gór ośrodków wczesnośredniowiecznego hutnictwa ołowiu i srebra metodą pomiarów lokalnego skażenia torfowisk i gleb ołowiem*. Sprawozdanie końcowe, Wydział Kultury Urzędu Marszałkowskiego Woj. Śląskiego i Stowarzyszenie Miłośników Ziemi Tarnogórskiej.
- Chwalba, A. (1999). *Kalendarium dziejów Polski*. Kraków: Wydawnictwo Literackie.

- Ciszewski, D., Malik, I. (2004). The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mała Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology*, 58(1-4), pp. 161-174.
- Davis, B. A., Brewer, S., Stevenson, A. C., Guiot, J. (2003). The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data. *Quaternary Science Reviews*, 22, pp. 1701-1716.
- De Vleeschouwer, F., Fagel, N., Cheburkin, A., Pazdur, A., Sikorski, J., Mattielli, N., et al. (2009). Anthropogenic impacts in North Poland over the last 1300 years - A record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Science of the Total Environment*, 407(21), pp. 5674-5684.
- De Vries, H. (1958). Variation in concentration of radiocarbon with time and location on Earth. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen Series B-Palaeontology Geology Physics Chemistry Anthropology*, B61, pp. 94-102.
- De Vries, H. (1959). Measurement and use of natural radiocarbon. In P. H. Abelson (Ed.), *Researches in Geochemistry* (pp. 169-189). New York: John Wiley & Sons.
- Derwich, M., Żurek, A. (2002). *U źródeł Polski (do roku 1038)*. Wrocław, Wydawnictwo Dolnośląskie.
- Drabina, J. (2000). *Historia Tarnowskich Gór*. Tarnowskie Góry.
- Godfrey-Smith, D. I., Casey, I. L. (2003). Direct thermoluminescence chronology for Early Iron Age smelting technology on the Gambaga. *Journal of Archaeological Science*, 30, pp. 1037-1050.
- Godwin, H. (1962). Radiocarbon dating. *Nature*, 4845, pp. 943-945.
- Görsdorf, J., Marková, K., Furmánek, V. (2004). Some new ^{14}C data to the bronze age in the Slovakia. *Geochronometria*, 23, pp. 79-91.
- Harding, A. F. (2004). *European societies in the bronze age*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Hayes, F. N., Rogers, B. S., Phyllis, C. (1955). Importance of solvent in liquid scintillators. *Nucleonics*, 13(1), pp. 46-54.
- Hesshaimer, E., Csongor, E. (1982). Anthropogenic C-14 excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 56(2), pp. 103-110.
- Hogg, A. G. (2004). Towards achieving low background levels in routine dating by liquid scintillation spectrometry. *Radiocarbon*, 46(1), pp. 123-131.

- Hogg, A. G., Noakes, J. E. (1992). Evaluation of High-Purity Synthetic Silica Vials in Active and Passive Vial Holders for Liquid Scintillation Counting of Benzene. *Radiocarbon*, 34(3), pp. 394-401.
- Hogg, A. G., Fifield, L. K., Palmer, J. G., Johnathan, G. T., Chris, S. M., Galbraith, R. (2007). Robust Radiocarbon Dating of Wood Samples by High-Sensitivity Liquid Scintillation Spectroscopy in the 50–70 kyr Age Range. *Radiocarbon*, 49(2), pp. 379–391.
- Horrocks, D. L. (1974). *Applications of Liquid Scintillation Counting*. London, New York: Academic Press.
- Hua, Q., & Barbetti, M. (2004). Review of tropospheric bomb C-14 data for calibration cycle modeling and age calibration purposes. *Radiocarbon*, 46(3), pp. 1273-1298.
- Hughen, K. A., Lehman, S., Southon, J., Overpeck, J., Marchal, O., Herring, C., et al. (2004). ^{14}C activity and global carbon cycle changes over the past 50,000 years. *Science*, 303(5655), pp. 202-207.
- Jones, J. M., Hao, J. (1993). Ombrotrophic peat as a medium for historical monitoring of heavy metal pollution. *Environmental Geochemistry and Health*, 15(2), pp. 67-74.
- Kajola, H., Polach, H., Nurmi, J., Oikari, T., Soini, E. (1984). High-resolution low-level liquid scintillation beta spectrometer. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 35(10), pp. 949-52.
- Kovaliukh, N. N., Skripkin, V., Awsyuk, R., Pazdur, A., Pazdur, M. F., Los, I. P., et al. (1994). Zapis emisji radiowęglu w czasie awarii reaktora jądrowego w Czernobylu w słojach rocznych przyrostów drzew. *Geochronometria*, 10, pp. 217-224.
- Kuc, T., Zimnoch, M. (1998). Changes of the CO_2 sources and sink in polluted urban area (southern Poland) over last decade, deriving from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40(1), pp. 417-423.
- Kuc, T., Róžański, K., Zimnoch, M., Necki, J., Korus, A. (2003). Anthropogenic emissions of CO_2 and CH_4 in an urban environment. *Applied Energy*(75), pp. 193-203.
- Levin, I., Kromer, B. (2004). The tropospheric $^{14}\text{CO}_2$ level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003). *Radiocarbon*, 46(3), pp. 1261-1272.
- Libby, F. W. (1946). Atmospheric helium three and radiocarbon form from cosmic radiation. *Physical Rev.*, 69(2), pp. 671-672.

- Light, E. S., Merker, M., Verschell, H. J., Mendell, R. B., Kroff, S. A. (1973). Time dependent world wide distribution of atmospheric neutrons and of their products. *Journal of Geophysycal Reserch*, 78, pp. 2046-2070.
- McCormac, F. G., Hogg, A. G., Blackwell, P. G., Buck, C. E., Higham, T. F., Reimer, P. J. (2004). SHCal04 Southern Hemisphere calibration, 0-11.0 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46(3), pp. 1087-1092.
- Michczyńska, D. J., Michczyński, A., Pazdur, A. (2007). Frequency Distribution of Radiocarbon Dates as a Tool for Reconstructing Environmental Changes. *Radiocarbon*, 49(2), pp. 799-806.
- Michczyńska, D. J., Michczyński, A., Pazdur, A., Starkel, L. (2008). Kalendarzowe wartości granic chronostratygraficznych dla terenu Polski oszacowane na podstawie dużych zbiorów dat C-14. *Prace Komisji Paleogeografii Czwartorzędu PAU*, 6, pp. 163-171.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Strnad, L., Šebek, O., Vonásek, F., Drahota, P., et al. (2009). Isotopic composition of lead in Czech coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(1), pp. 38-46.
- Molnar, M., Nagy, S., Svingor, E., Svetlik, I. (2005). Refining the CO₂ absorption method for low-level C-14 liquid scintillation counting in the ATOMKI. In S. Chałupnik, F. Schönhofer, & J. E. Noakes (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation*. Tucson: Radiocarbon.
- Nesbitt, H. W., Markovisc, G. (1997). Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), pp. 1653-1670.
- Noakes, J. E., Isbell, A. F., Stipp, J. J., Hood, D. W. (1963). Benzene synthesis by low temperature catalysis for radiocarbon dating. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 27, pp. 797-804.
- Passo, C. J., Cook, G. T. (1994). *Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry*. Packard.
- Pawlyta, J., Pazdur, A., Rakowski, A. Z., Miller, B. F., Harkness, D. D. (1998). Commissioning of a Quantulus 1220TM liquid scintillation beta spectrometer for measuring ¹⁴C and ³H at natural abundance levels. *Radiocarbon*, 40(1), pp. 201-209.
- Pazdur, A. (1988). The relations between carbon isotope composition and apparent age of freshwater tufaceous sediments. *Radiocarbon*, 30(1), pp. 7-18.

- Pazdur, A., Bluszcz, A., Stankowski, W., Starkel, L. (1999). *Geochronologia Górnego Czwartorzędu Polski w Świetle datowania radiowęglowego i Luminescencyjnego*. Wrocław: WIND.
- Pazdur, A., Fogman, M., Michczyński, A., Pawlyta, J. (2003). Precision of ^{14}C dating in Gliwice Radiocarbon Laboratory FIRI programme. *Geochronometria*, 22, pp. 27-40.
- Pearson, G. W. (1979). Precise C-14 measurement by liquid scintillation counting. *Radiocarbon*, 21(1), pp. 1-21.
- Pearson, G. W., Becker, B., Qua, F. (1993). High-precision ^{14}C measurement of German and Irish oaks to show the natural ^{14}C variations from 7890 to 5000 BC. *Radiocarbon*, 35(1), pp. 93-104.
- Peng, C. T. (1977). *Sample preparation in liquid scintillation counting*. Wembley: Amersham Corporation.
- PerkinElmer®. (2005). *Wallac 1220 Quantulus™ Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer. Instrument manual 1220-931-08*.
- Polach, H. A. (1979). Correlation of ^{14}C activity of NBS oxalic acid with Arizona 1850 wood and ANU sucrose standards. In R. Berger, & H. E. Suess (Ed.), *Proceedings of the 9th International ^{14}C Conference* (pp. 115-124). Berkeley: University of California Press.
- Polach, H. A., Stipp, J. J. (1967). Improved synthesis techniques for methane and benzene radiocarbon dating. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 18(6), pp. 359-364.
- Rakowski, A. Z. (2010). *Metoda radiowęglowa w pomiarach udziału CO_2 emitowanego do atmosfery ze spalania paliw kopalnych*. Gliwice: Politechnika Śląska.
- Rakowski, A. Z., Nakamura, T., Pazdur, A., Charro, E., Villanueva, L. L., Piotrowska, N. (2010). Radiocarbon concentration in modern tree rings from Valladolid, Spain. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7-8), pp. 1110-1112.
- Rakowski, A. Z., Pawełczyk, S., Pazdur, A. (2001). Changes of ^{14}C concentration in modern trees from upper Silesia region, Poland. *Radiocarbon*, 43(2), pp. 679-687.
- Rapp, G. R. (2009). *Archaeomineralogy*. Berlin: Springer.
- Reimer, P., Baillie, M., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J., Blackwell, P., et al. (2009). IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 54(4), pp. 1111-1150.

- Remier, P., Brown, T., Remier, R. (2004). Discussion: Reporting and calibration of post bomb C-14 data. *Radiocarbon*, 46(3), pp. 1299-1304.
- Renson, V., Fagel, N., Mattielli, N., Nekrassoff, S., Streel, M., De Vleeschouwer, F. (2008). Roman road pollution assessed by elemental and lead isotope geochemistry in East Belgium. *Applied Geochemistry* 23, pp. 3253-3266.
- Rózański, K., Stichler, W., Gonfiantini, R., Scott, E., Beukens, R., Kromer, B., et al. (1992). The IAEA C-14 intercomparison exercise 1990. *Radiocarbon*, 34(3), pp. 506-519.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Pujol, L., Merino, J., Leon, L., Molero, J., Vidal-Quadras, A., et al. (1992). Optimization and calibration of a low background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples. In J. E. Noakes, F. Schönhofer, H. A. Polach (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (pp. 43-50). Tucson: Radiocarbon.
- Scott, E. M. (2003). The Third International Radiocarbon Intercomparison (TIRI) and the Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). *Radiocarbon*, 45(2), pp. 135-408.
- Scott, E. M. (2009). *VIRI Consensus values*. Pobrano z lokalizacji Radiocarbon.org: <http://www.radiocarbon.org/Consensus%20values%20for%20VIRIjuly2009.pdf>
- Scott, E. M., Cook, G. T., Naysmith, P. (2007). Error and Uncertainty in Radiocarbon Measurements. *Radiocarbon*, 49(2), pp. 427-440.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., et al. (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, jura mountains, Switzerland. *Science*, 281(5383), pp. 1635-1640.
- Stuiver, M. i Quay, P. D. (1981). Atmospheric ¹⁴C changes resulting from fossil fuel CO₂ release and cosmic ray flux variability. *Earth and Planetary Science Letters*(55), strony 349-362.
- Stuiver, M., Braziunas, T. (1993). Sun, ocean, climate and atmospheric ¹⁴CO₂: an evaluation of causal and spectral relationships. *The Holocene*, 3(4), pp. 289-305.
- Stuiver, M., Polach, H. (1977). Discussion reporting C-14 data. *Radiocarbon*, 19(3), pp. 355-363.
- Stuiver, M., Reimer, P. J. (1993). Extended ¹⁴C database and revised CALIB radiocarbon calibration program. *Radiocarbon*, 35(1), pp. 215-230.

- Stuiver, M., Reimer, P. J., Braziunas, T. F. (1998). High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples. *Radiocarbon*, 40(3), pp. 1127–1151.
- Suess, H. E. (1955). Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*(122), p. 415.
- Taylor, B. N., Kuyatt, C. E. (1994). Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. *NIST Technical Note*, 1297.
- Theodórsson, P. (1996a). *Measurement Of Weak Radioactivity*. Singapur: World Scientific.
- Theodórsson, P. (1996b). A new method for automatic measurement of low-level radon in water. *Applied Radiation and Isotopes*, 47(9-10), pp. 855-859.
- Theodórsson, P. (2005b). Simultaneously measuring ^{14}C and radon in benzene dating samples. *Radiocarbon*, 47(2), pp. 231-234.
- Theodórsson, P., Ingvarsdottir, S. Gudjonsson, G. (2005). Balanced window method in ^{14}C liquid scintillation counting. *Radiocarbon*, 45(1), strony 113-122.
- Theodórsson, P. (2005a). A simple, extremely stable singletube liquid scintillation system for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 47(1), pp. 89-97.
- Theodórsson, P. (2011). Balanced-energy counting window for stable liquid scintillation radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 53(2), strony 297-302.
- Theodórsson, P., Gudjónsson, G. (2008). LSC 2008 Advances in liquid scintillation spectrometry. In J. Eikenberg, M. Jäggi, H. Beer, H. Beahrle (Ed.), *Ultra-stable single-phototube liquid scintillation system for radiocarbon dating* (pp. 253-260). Tucson: Radiocarbon.
- Tudyka, K. (2010). Polska. Sposób przyrządzania koktajlu ciekłoscyntylacyjnego do pomiarów niskich radioaktywności izotopu ^{14}C zwłaszcza w occie spożywczym. Zgłoszenie patentowe P.392781.
- Tudyka, K., Bluszcz, A. (2011). Very low cost multichannel analyzer with some additional features. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 659, pp. 419-421.
- Tudyka, K., Pazdur, A. (2010). Radiocarbon dating of peat profile with metallurgy industry evidence. *Geochronometria*, 35, pp. 3-9.
- Tudyka, K., Pawlyta, J., Pazdur, A. (2011). Fixed energy balance window quench correction for high precision LSC C-14 dating. *Radiation Measurements*, 46(10), pp. 1176-1180.

- Tudyka, K., Pazdur, A., Theodórsson, P., Michczyński, A., Pawlyta, J. (2010). The Application of ICELS Systems for Radiocarbon Dating. *Radiocarbon*, 52(4), pp. 1661-1666.
- Ullrich, S. M., Ramsey, M. H., Helios-Rybicka, E. (1999). Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils, near Bytom area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 187-196.
- Vilel, M. A., Kelman Wieder, R., Novák, M. (1999). Mobility of Pb in Sphagnum-derived peat. *Biogeochemistry*, 45.
- Weiss, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Pretorius, W., Barling, J. (2005). High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry Geophysics Geosystem*, 6(Q02002), p. 10pp.
- Weiss, D., Shotyk, W., Cheburkin, A. K., Gloor, M., Reese, S. (1997). Atmospheric Lead Deposition From 12,000 to CA. 2,000yrs BP in a Peat Bog Profile, Jura Moutains, Switzerland. *Water, Air and Soil Pollution*, 100(3-4), pp. 311-324.
- Weiss, D., Shotyk, W., Rieley, J., Page, S., Gloor, M., Reese, S., et al. (2002). The Geochemistry of Major and Selected trace Elements in a Forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its Implications for Past Atmospheric Dust Deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), pp. 2307-2323.
- Weninger, B., Jöris, O., Danzeglocke, U. (2010, 5 20). *CalPal*. (Cologne Radiocarbon Calibration & Palaeoclimate Research Package) Retrieved from <http://calpal.de/>